

KONFORMATIONSENTERSUCHUNGEN ZUM ANOMEREN EFFEKT DURCH EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE AN SUBSTITUIERTEN XYLOPYRANOLEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Gabriele Kothe

aus Wemding

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548402_0055

KONFORMATIONSENTERSUCHUNGEN ZUM ANOMEREN EFFEKT DURCH EINKRISTALLSTRUKTURANALYSE AN SUBSTITUIERTEN XYLOPYRANOSEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Gabriele Kothe
aus Wemding



Erster Bericht: Priv. Doz. Dr. P. Luger

Zweiter Bericht: Prof. Dr. H. Paulsen

Tag der mündlichen Prüfung: 29.11.1978

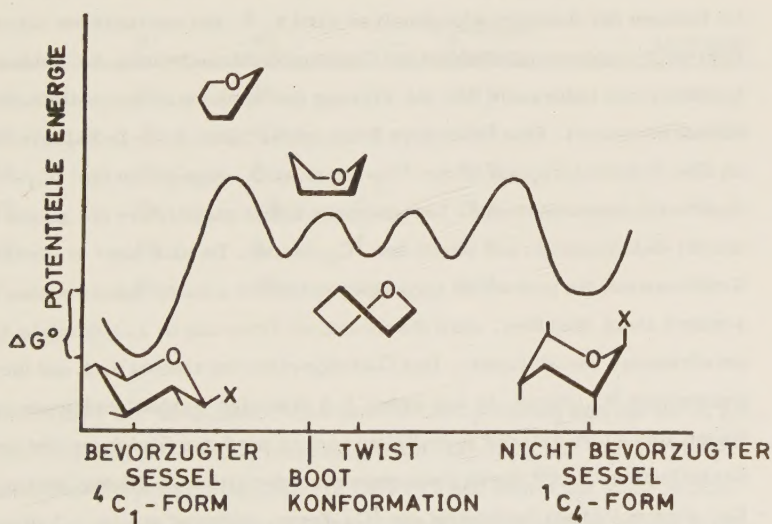
Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2.1. Konformationsbestimmende Effekte	5
2.2. Der anomere Effekt	7
3. Experimentelles	24
3.1. Kristallographische Grundlagen	24
3.2. Die Struktur von 1,3,4-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose (I)	28
3.2.1. Ermittlung und Verfeinerung der Struktur	28
3.2.2. Ergebnisse	29
3.3. Die Struktur von 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid (II)	32
3.3.1. Ermittlung und Verfeinerung der Struktur	32
3.3.2. Ergebnisse	34
3.4. Die Struktur von 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylchlorid (III)	34
3.4.1. Ermittlung und Verfeinerung der Struktur	34
3.4.2. Ergebnisse	35
3.5. Die Struktur von 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid (IV)	39
3.5.1. Ermittlung und Verfeinerung der Struktur	39
3.5.2. Ergebnisse	42
3.6. Die Struktur von 1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose (V)	49
3.6.1. Ermittlung und Verfeinerung der Struktur	49
3.6.2. Ergebnisse	49

	<u>Seite</u>
4. Vergleichende Diskussion der Resultate	56
4.1. 1.3-diaxiale Wechselwirkungen	57
4.2. Der anomere Effekt	62
5. Zusammenfassung	65
A1 Atomparameterliste:	67
A2 Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren: von 1,3,4-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose	69
A3 Atomparameterliste:	78
A4 Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren: von 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid	80
A5 Atomparameterliste:	86
A6 Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren: von 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylchlorid	88
A7 Atomparameterliste:	99
A8 Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren: von 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid	103
A9 Atomparameterliste:	120
A10 Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren: von 1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose	124
6. Literaturverzeichnis	150

1. Einleitung

Monosaccharide sind Polyalkohole mit einer Aldehyd- oder Ketogruppe. Je nach Anzahl der in der Saccharidkette vorhandenen Kohlenstoffatome spricht man von Pentosen, Hexosen, Heptosen usw. Freie Zucker liegen in Lösung und im Kristall in der Lactol-Ringform vor, wobei Sechsringe (Pyranosen) gegenüber Fünfringen (Furanosen) energetisch stark begünstigt sind (1). Bereits 1890 erkannte man (2,3), daß monosubstituierte Cyclohexanringe in zwei verschiedenen Sesselformen vorliegen, in denen der Substituent entweder axial oder äquatorial angeordnet ist. Man bezeichnete diese Sessel später bei Pyranosen als 4C_1 - und 1C_4 -Form. Beide Konformationen wandeln sich infolge Drehung um alle Einfachbindungen über eine schnelle Inversionsreaktion ineinander um. Diese sogenannte Konformationsisomerie (4) ist in Figur 1.1 dargestellt.



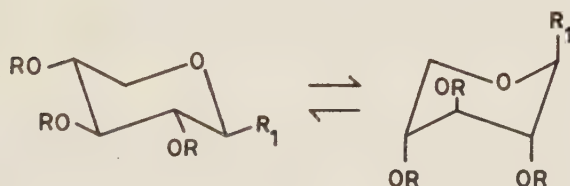
Figur 1.1

Die 4C_1 -Form (links) mit äquatorialem Substituenten X am C1-Atom geht über verschiedene Twist- und Bootsformen in die 1C_4 -Form (rechts) über, wobei der C1-Substituent in die axiale Stellung wandert. Beide Sessel unterscheiden sich um den Energiebetrag ΔG° , dessen Größe die prozentuale Verteilung beider Konformeren in Lösung festlegt. Im Allgemeinen überwiegt eine der möglichen Sesselformen infolge eines geringeren Energieinhaltes. Es erwies sich allgemein die Sesselform als thermodynamisch stabiler, bei der die Mehrzahl der Substituenten äquatorial angeordnet war. Eine Ausnahme bildet das Atom C1, denn erste Untersuchungen an Pyranosen (6) zeigten, daß Alkoxy-, Acyloxy- und Halogengruppen am C1-Atom in Abweichung zur normalen Regel die Sesselform mit axialer Orientierung bevorzugen. Lemieux und Edward (7,8) nannten dieses Phänomen den "anomeren Effekt".

Im Rahmen der Konformationsanalyse wird z. B. bei verschiedenen substituierten Pyranoseverbindungen die Gleichgewichtsverteilung der beiden Sesselformen untersucht und die Wirkung der konformationsbestimmenden Effekte diskutiert. Eine besondere Rolle spielt dabei die β -D-Xylopyranose, da alle Hydroxylgruppen in der 1C_4 -Form axial, dagegen in der 4C_1 -Form äquatorial angeordnet sind. Der anomere Effekt stabilisiert die axiale Position des C1-Substituenten und somit den 1C_4 -Sessel. Da sich aber in dieser Konformation die paarweise gegenüberstehenden axialen Substituenten besonders stark abstoßen, wird die all-axiale Form durch 1.3-diaxiale Wechselwirkungen destabilisiert. Das Gleichgewicht verschiebt sich auf die all-äquatoriale 4C_1 -Form, in der keine 1.3 diaxialen Wechselwirkungen vorliegen können. Im Fall der β -D-Xylopyranose wird das Gleichgewicht der Sesselformen somit durch zwei gegeneinanderwirkende Effekte bestimmt. Der anomere Effekt begünstigt die 1C_4 -Form, während starke 1.3 diaxiale Wechselwirkungen ein Umklappen in die inverse 4C_1 -Form verursachen.

Substituiert man eine β -D-Xylopyranose am C1-Atom durch Br, Cl, F oder O-Benzoyl, dann vergrößert sich der anomere Effekt. Ein Austausch der

Substituenten im Pyranosering durch O-Benzoyl- oder O-Acetylgruppen führt bei gleichem C1-Rest zu kleineren 1.3 diaxialen Wechselwirkungen. Die prozentuale Verteilung der Konformeren in Lösung gibt Aufschlüsse über die Größe der wirksamen Effekte. Diese interessante Tatsache führte zu einer Serie von Konformationsuntersuchungen an substituierten β -D-Xylopyranosen in Lösung, deren Ergebnisse in Tabelle 1.1 zusammengefaßt sind.



	R	R ₁	1C_4 -Anteil in Lösung	Literatur
Ia	Bz	Br	98 %	75
Ib	Ac	Cl	79 %	69, 76
II	Ac	F	84 %	60
III	Bz	Cl	98 %	54
IV	Bz	F	90 %	60
V	Bz	OBz	50 %	54

Tabelle 1.1

Der Anteil der all-axialen 1C_4 -Form in $CDCl_3$ -Lösung beträgt für 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid (Ia) 98 %, für 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid (Ib) 79 % und deutet auf einen großen anomeren Effekt. Durch Einkristallstrukturanalyse konnte für die Bromverbindung (9) die 1C_4 -Form im Kristall gefunden werden, während die Chlor-acetyl-xylose (10) überraschenderweise in der inversen 4C_1 -Form kristallisiert. Es stellte sich die Frage, ob ein vom Brom über Chlor zum Fluor abnehmender anomerer Effekt oder unterschiedliche 1.3 diaxi-

ale Wechselwirkungen zwischen Acetyl- und Benzoylgruppen für ein Auskristallisieren in der inversen Sesselform verantwortlich sind. Zur Klärung dieses Problems wurden im Rahmen dieser Arbeit die Strukturen von 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid (II), 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylchlorid (III), 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid (IV) und 1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose (V) ermittelt. Der Anteil der tetraaxialen 1C_4 -Form in Lösung ist auch bei diesen Verbindungen sehr hoch mit Ausnahme der Verbindung V, bei der beide Sesselformen zu 50 % vorliegen. Es bleibt hier die Frage offen, in welcher Form nun eine Kristallisation erfolgt.

Da die Strukturanalyse genaue Atomabstände, Bindungs- und Torsionswinkel liefert, können diese Werte zur Diskussion der verschiedenen konformationsbestimmenden Effekte herangezogen werden. Das Maß der Veränderungen von Bindungslängen und -winkeln am C1-Atom ermöglicht eine Abschätzung über die Größe des anomeren Effektes. Da die 1.3 diaxialen Wechselwirkungen eine Deformation des Pyranoseringes verursachen, lassen sich aus den Ringtorsionswinkeln neue Erkenntnisse über diesen Effekt sammeln. Wichtige Informationen über die wirksamen Effekte können deshalb durch die Einkristallstrukturanalyse der Kohlenhydrate erhalten werden.

2.1. Konformationsbestimmende Effekte

Um genauere Kenntnisse über Effekte in Pyranoseringen zu erhalten, wählten Lemieux und Chü (7) die Anomerisationsgleichgewichte verschiedener Pentose-Acetate für eine thermodynamische Untersuchung. Bei dieser Umwandlung ändert sich im Molekül im Gegensatz zur Konformationsisomerie (s. Kap. 1) die Konfiguration am C1-Atom und man erhält eine Gleichgewichtsverteilung zwischen α - und β -Form des Moleküls. Da sich beide Anomere in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften wie Reaktivität, Drehwert, NMR-, Raman- und IR-Spektren unterscheiden, kann der Anteil beider Reaktionspartner im Gleichgewicht durch optische Methoden genau bestimmt werden. Aus der Gleichgewichtszusammensetzung (m = Molenbruch) ergibt sich der Unterschied der freien Energie ΔG^0 mit:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln \frac{m_{\alpha}}{m_{\beta}} \quad (\alpha \rightleftharpoons \beta)$$

Da sich bei dieser Reaktion die Konfiguration am C1-Atom ändert, kann man annehmen, daß die Gleichgewichtslage durch die sterische Wechselwirkung und den anomeren Effekt A der C1-Substituenten beeinflußt wird.



1.3 DIAxIAL

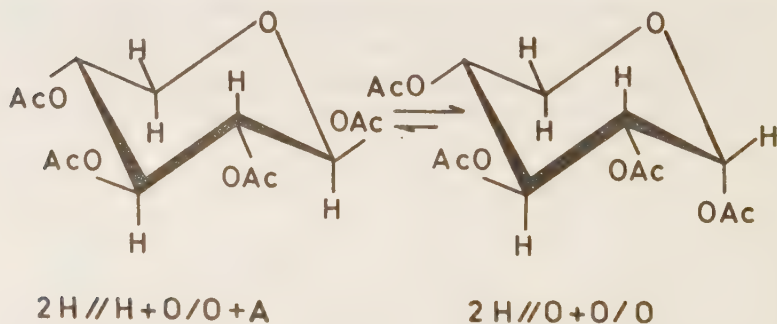


GAUCHE

Figur 2.1

Es lassen sich zwei nichtbindende sterische Einflüsse unterscheiden. Substituenten an zwei benachbarten Atomen zeigen bei einem Torsionswinkel von 60° eine "gauche" Wechselwirkung, während der Einfluß zweier gegenüberstehender axialer Substituenten als "1.3 diaxiale" oder "syndiaxiale" Wechselwirkung bezeichnet wird (Figur 2.1).

In beiden Fällen kommen sich die Substituenten besonders nahe und stoßen sich durch Van der Waals'sche Kräfte ab. Wenn sich gleichartig polare Gruppen gegenüberstehen, wird dieser Effekt noch durch Coulombsche Abstoßung erhöht. Lemieux ordnete jedem Molekül der untersuchten Anomerisationsgleichgewichte die destabilisierenden gauche (/) und syndiaxialen (//) Wechselwirkungen der Substituenten am C1 zu, wobei er die geringen gauche Wechselwirkungen H/H und H/O vernachlässigte (Figur 2.2). Alle Effekte des bevorzugten Anomers wurden addiert, die Effekte des anderen Anomers subtrahiert und in direkten Zusammenhang mit der thermodynamisch gemessenen Energiedifferenz ΔG gebracht.



Figur 2.2: D-Xylopyranosetetraacetat

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= 2 H//O + O/O - (2 H//H + O/O + A) \\
 &= 2 (H//O - H//H) - A = -0,94 \text{ kcal/Mol}
 \end{aligned}$$

Durch die Untersuchung von verschiedenen Pentose-Acetat-Gleichgewichten konnten insgesamt vier unterschiedliche Wechselwirkungsgrößen berechnet werden:

I.	O//H - H//H	=	0,18 kcal/Mol
II.	O/O - H/H	=	0,55 kcal/Mol
III.	O//O - H//H	=	2,08 kcal/Mol
IV.	anomerer Effekt	=	1,30 kcal/Mol in Pentosepolyacetaten

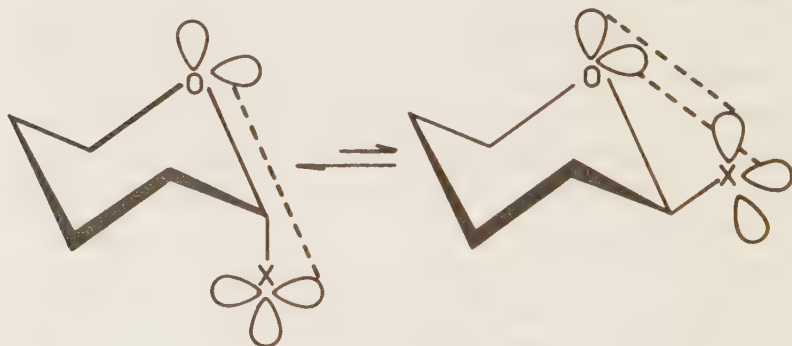
Man erhielt hierbei erstmalig Kenntnisse über die Größenordnung von nichtbindenden Wechselwirkungen. Die Abstoßung zweier diaxialer Sauerstoffatome (III) ist deutlich größer als bei einer gauche-Anordnung (II). In einer theoretischen Berechnung anderer Anomerisations-Gleichgewichte erwiesen sich die ersten drei Werte als gute Näherung für nichtbindende konformationsbestimmende Größen. Experimentell ermittelte ΔG -Werte von Hexose-Pentaacetaten zeigten eine gute Übereinstimmung mit aus den obigen Werten berechneten Ergebnissen. Es mußte jedoch beim Übergang von der Pentose zur Hexose ein Anwachsen des anomeren Effektes auf 1,51 kcal/Mol berücksichtigt werden, auf dessen genaue Ursache im folgenden Kapitel eingegangen werden soll.

2.2. Der anomere Effekt

Man bezeichnet die Energie, welche die axiale Anordnung von anomeren Substituenten in Pyranosen stabilisiert als "anomeren Effekt" oder auch "Edward-Lemieux-Effekt". Seine Ursache versuchte man mit Hilfe verschiedener Theorien über Dipol-Dipol-Wirkungen zu erklären. Am Beispiel von trans-2,5-dichloro-1,4-dioxan (14), dessen Kristallstruktur bekannt war, wurde die Größe der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der C-Cl- und der C-O-Bindung berechnet. Das Ergebnis von 1 kcal/Mol erwies sich als zu klein, um den vollen anomeren Effekt des

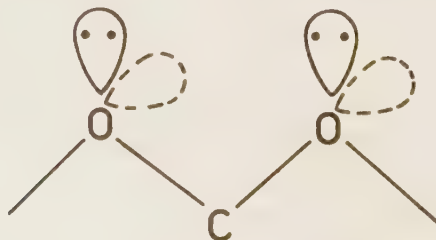
Chlors von etwa 2,8 kcal/Mol zu beschreiben. Zu besseren Werten kam man, als die freien Elektronenpaare des Ringsauerstoffs und des C1-Substituenten in die Berechnungen mit einbezogen wurden. Als einer der ersten ordnete Edward (8) diesen Elektronenpaaren eine wichtige Rolle zu.

Kabayama und Patterson (15) sahen die Ursache für den anomeren Effekt in der Abstoßung zwischen Orbitalen einsamer Elektronenpaare. Bei äquatorialer Anordnung des C1-Substituenten liegen mehr ungünstige 1.3 di-axiale Wechselwirkungen vor, die beim Übergang in die axiale Position verschwinden (Figur 2.3).



Figur 2.3

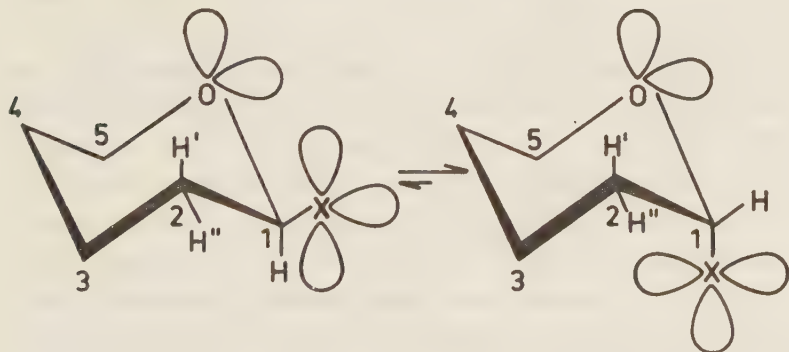
In seiner Theorie zum anomeren Effekt nahm Eliel et al. (16) an, daß freie Elektronenpaare p-Orbitale besitzen und sich bei syn-paralleler Anordnung wie Kaninchenohren (rabbit-ear-effect) gegenüberstehen (Figur 2.4).



Figur 2.4

Infolge ihres Dipolcharakters kommt es zur Abstoßung, so daß nur eine Konformation mit minimaler Anzahl an freien syn-axialen Elektronenpaaren begünstigt ist. Diese Konformation entspräche bei Pyranosen einer axialen Anordnung des anomeren Substituenten. Es sei darauf hingewiesen, daß diese Theorie umstritten ist, und daß man nach neuerer Betrachtung nur die echten Dipole am Molekül in Rechnung zieht.

Während alle bisherigen Theorien die Größe des anomeren Effektes allein von der Art des Substituenten X abhängig machen, versucht Lemieux (1) auch Einflüsse anderer Ring-Substituenten zu berücksichtigen. Nach dem bereits in Kapitel 2.2. erläuterten Prinzip beschreibt er den anomeren Effekt durch eine Summe von gauche (/) und 1.3-diaxialen (//) Wechselwirkungen. Für para-Orbitale freier Elektronenpaare verwendet er das Symbol "e" und kommt für die resultierende Gesamtenergie zu folgendem Ergebnis (Figur 2.5):



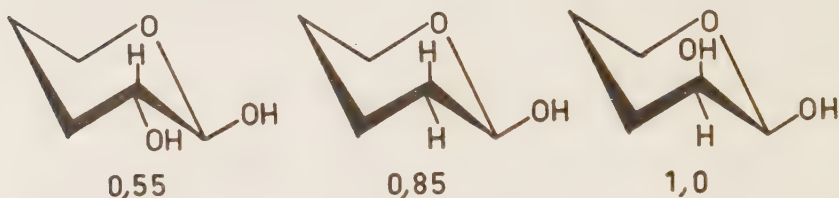
$$e//e + e//H' + H/C3 + H/C5 \rightleftharpoons e/H + H/H' + e//C5 + e//C3$$

$$\begin{aligned} \text{Anomerer Effekt} = A &= (e//e - e/H) + (e//H' - H/H') + (H/C3 - e//C3) + \\ &\quad (H/C5 - e//C5) \\ &= (e//e - e/H) + (e//H' - H/H') - (e//C3 + H/C3) - \\ &\quad (e//C5 + H/C5) \end{aligned}$$

Die Wechselwirkung ($e//e - e/H$) entspricht den oben erläuterten Theorien von Eliel et al. und könnte eine Destabilisierung des äquatorialen Anomers erklären, die allein von der Art des C1-Substituenten bestimmt wird. Die

Größe ($e/H' - H/H'$) fällt relativ klein aus, solange das C2-Atom nur durch Wasserstoffatome substituiert ist. Eine Einführung von großen polaren Gruppen anstelle von H' führt mit steigender Elektronegativität auch zu einem Anwachsen des anomeren Effektes.

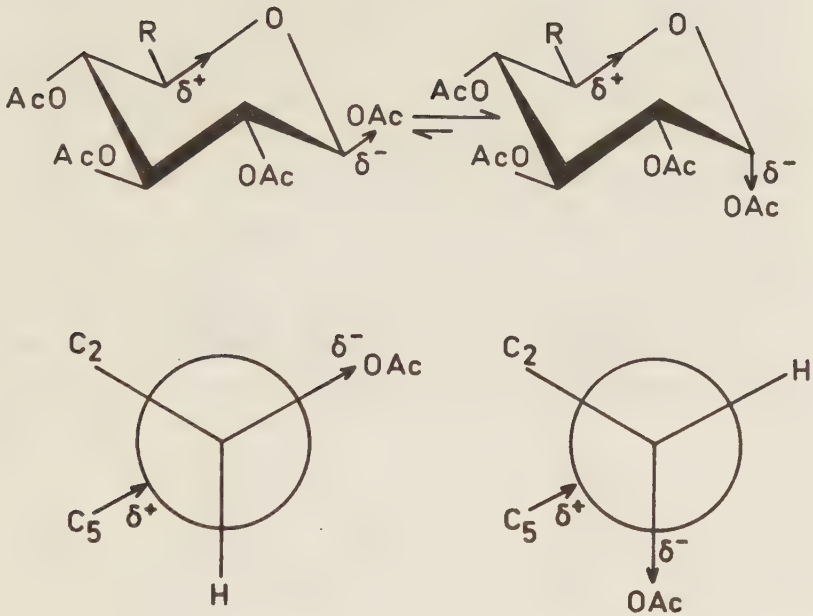
Angyal (17-19) ermittelte aus dem Anomerisationsgleichgewicht von Pyranosen (Figur 2.6) für den anomeren Effekt von Hydroxylgruppen folgende Werte (kcal/Mol):



Figur 2.6

Es zeigt sich, daß nicht nur die Art, sondern auch die Position (axial oder äquatorial) des C2-Substituenten den anomeren Effekt verändern. Ein ähnlicher Effekt liegt bei ($e//C3 + H/C3$) und ($e//C5 + H/C5$) vor. Das Einführen elektronenziehender Substituenten bewirkt eine Positivierung der C3- und C5-Atome und somit eine Abschwächung der syndiaxialen Wechselwirkungen $e//C3$ und $e//C5$. Lemieux und Chü (1,7) bestimmten experimentell die Veränderung des anomeren Effektes von Tetra-O-acetyl-D-xylopyranose durch Variation des äquatorialen C5-Substituenten (Tabelle 2.1, Figur 2.7).

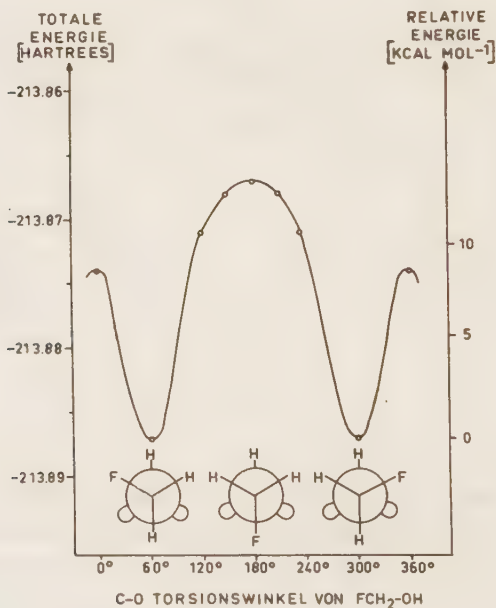
Tabelle 2.1	R	Anomerer Effekt (kcal/Mol ⁻¹)
	H	1,27
	CH ₃	1,28
	CH ₂ J	1,32
	CH ₂ Cl	1,40
	CH ₂ OAc	1,42
	CH ₂ O Ts	1,75



Figur 2.7

Sie erklären sich hier die Bevorzugung der axialen Lage durch die besonders günstige Anordnung der C1-O- und der C5-O-Bindungsdipole zueinander. Die parallele Anordnung der Dipole C5-O und C1-O in der β -Form ist ungünstiger als in der α -Form, da die Dipol-Vektoren dort miteinander einen Winkel bilden. Ganz allgemein ist also mit steigender Elektronegativität des Substituenten R an den Ringatomen C2, C3 und C5 auch eine Vergrößerung des anomeren Effektes zu beobachten.

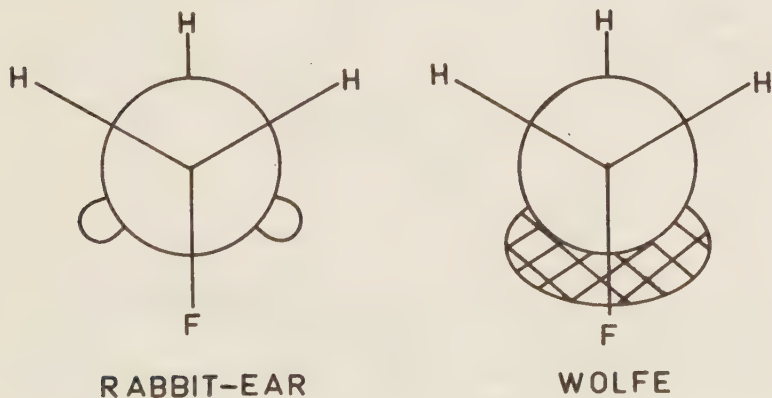
Wolfe (20, 1971) versuchte aus allen genannten Theorien eine allgemeingültige Aussage über den "Edward-Lemieux-Effekt" zu erhalten. Grundsätzlich ist dieser Effekt bei Verbindungen wirksam, in denen eine polare Bindung freien Elektronenpaaren benachbart ist, wenn also zwei Heteroatome das gleiche Kohlenstoffatom besetzen. Als Modellsubstanz für eine ab initio-(Hartree-Fock)Berechnung wählten Wolfe und Mitarbeiter Fluormethanol. Durch Drehung um die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung erhielten sie für die potentielle Energieänderung von Fluormethanol folgenden Funktionsverlauf (Figur 2.8).



Figur 2.8

Es stellte sich heraus, daß Konformationen mit Anordnung einer polaren Bindung in der Newman-Projektion "zwischen" zwei Elektronenpaaren

($\phi = 180^\circ$) durch den anomeren Effekt am instabilsten ist. Wolfe berechnete die totale Energie von Fluormethanol als eine Funktion der verschiedenen Komponenten: Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, kinetische Energie, Kern-Elektron-Anziehung und Kern-Kern-Abstoßung. Aus dem Verlauf der einzelnen Potentialkurven analysierte er dann die Art der konformationsbestimmenden Kräfte. Da nach seiner Interpretation Coulombsche Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können, lassen sich Dipol-Dipol-Kräfte als Ursache für den anomeren Effekt nicht nachweisen. Auch der Einfluß freier Elektronenpaare erscheint ihm von geringerer Bedeutung als ursprünglich angenommen. Da die Energie bei Drehung von 120° bis 240° nahezu konstant bleibt, ist die Theorie des rabbit-ear-Effektes, die von gerichteten freien Elektronenpaaren ausgeht, ebenfalls nicht erfüllt. Vielmehr kann man diese Elektronenpaare quantenmechanisch als nicht gerichtete Liganden betrachten (Figur 2.9).



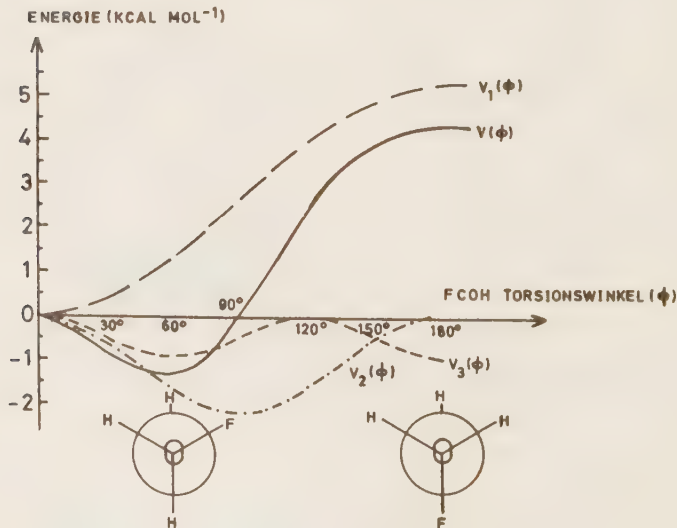
Figur 2.9

Der entscheidende Einfluß auf den anomeren Effekt geht nach Wolfes Interpretation von gebundenen Elektronenpaaren aus. Bei Drehung um die C-O-Bindung ändert sich die Kern-Elektronen-Anziehung, welche die Elektronen der Bindungen C-F und O-H einbezieht und größer ist, wenn diese

Elektronen sich in gauche- und nicht in anti-Stellung befinden. Das Ergebnis dieser Untersuchung entspricht dem Konzept von Lemieux und Chü (7), die eine Ursache des anomeren Effektes in elektrostatischen Kräften zwischen den Bindungen C1-Acetoxygruppe und C5-Ringsauerstoff deuteten (s. Figur 2.7). Es bleibt jedoch nach Wolfes Interpretation unverständlich, warum sich der anomere Effekt trotz angeblich nicht vorhandener Dipol-Dipol-Einflüsse mit der Polarität des Lösungsmittels ändert.

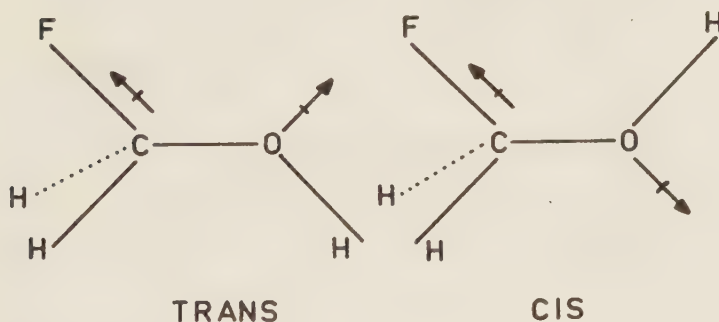
Unabhängig von Wolfe haben auch Radom, Hefre und Pople (21, 22) die Potentialfunktion $V(\phi)$ von Fluormethanol quantenmechanisch berechnet. Als Grundlage diente ihnen die "ab-initio-molecular orbital theory" (23, 24, 25), in der zur Vereinfachung das Gesamtpotential $V(\phi)$ durch drei Terme dargestellt wurde:

$$V(\phi) = V_1(\phi) + V_2(\phi) + V_3(\phi)$$



Figur 2.10

Der Verlauf der Potentialfunktion zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit den Werten von Wolfe. Beide Kurven weisen für die *trans*-Form des Fluormethanols ein Energiemaximum bei $\phi = 180^\circ$ von 4,35 bzw. 4,20 kcal/Mol auf, während die *gauche*-Form ($\phi = 60^\circ$) energetisch deutlich bevorzugt ist. Es konnte allerdings keine Erklärung dafür gefunden werden, warum sich diese Energieminima mit -1,31 kcal/Mol (Radom) und -7 kcal/Mol (Wolfe) in ihren Werten so stark unterscheiden. Die Größen von V_1 und V_2 beeinflussen im wesentlichen den Verlauf der Potentialkurve. Der V_1 -Term beinhaltet die Aussage, daß sich Dipolkomponenten, die senkrecht zur Drehachse stehen, bevorzugt bei Position $\phi = 0^\circ$ von Fluor und Wasserstoff zueinander anordnen, wie sie in Figur 2.11 dargestellt ist. Die beiden Dipol sind dann entgegengesetzt gerichtet.

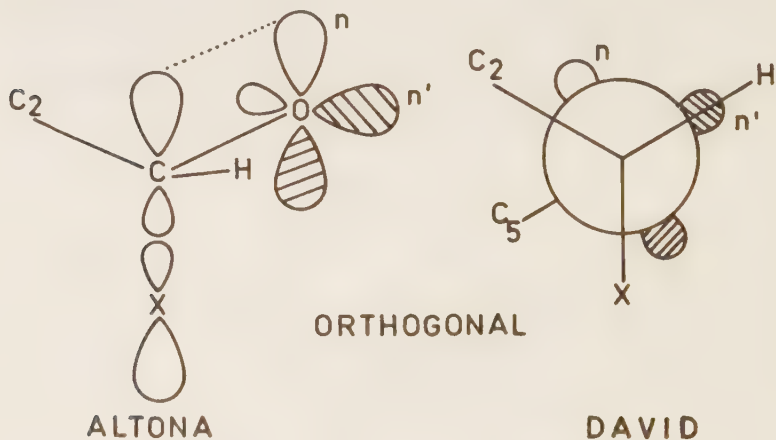


Figur 2.11

V_3 berücksichtigt sterische Effekte und ordnet einer gestaffelten Anordnung einen geringeren Energieinhalt zu als einer ekliptischen Form.

Mit V_2 postuliert man einen Stabilisationseffekt, der mit einem σ -Elektronenzug und einer Elektronen-Donation verbunden ist. Die nach der Regel von Pauling (33) bestehende Elektronegativitätsdifferenz zwischen O, C und X führt zu einer Polarisierung der C-O- und C-X-Bindungen in Richtung auf das elektroneγαtivere Atom X. Damit das Gleichgewicht

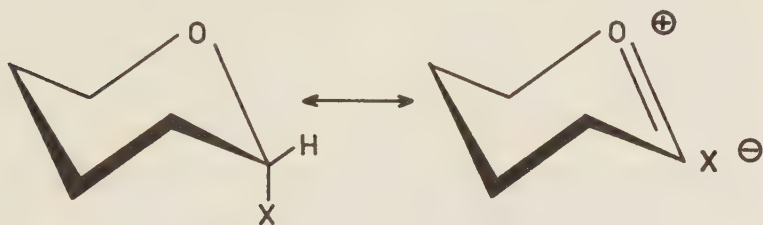
von Kern- und Elektronenladung am C-Atom wieder hergestellt wird, ist eine "back-donation" eines freien p-Elektronenpaares am Sauerstoff zum anti-bindenden σ^* -Orbital der C-X-Bindung erforderlich. Dadurch wird die Elektronendichte des einsamen Elektronenorbitals verringert und von der Umgebung des Kohlenstoffatoms erhöht. Der Term V_2 begünstigt hier eine orthogonale Form ($\phi = 90^\circ$), in der die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs senkrecht (n) und parallel (n') zur C-O-H Ebene stehen (Figur 2.12).



Figur 2.12

Beide Elektronenorbitale unterscheiden sich energetisch voneinander (26). n ist ein einsames p-Elektronenpaar, aus dem sich Elektronen besonders leicht delokalisieren lassen, während n' einen gewissen σ -Charakter zeigt, durch den seine Elektronen fester gebunden sind. Altona (14, 27) nimmt an, daß eine Delokalisation des "n" Elektronenpaares vom Ringsauerstoff zum anti-bindenden σ^* -Orbital der C-X-Bindung zu einer Stabilisierung dieser Anordnung beiträgt (Back-Donation). In der orthogonalen Form liegt dieses 2p-Orbital genau in der O-C-X-Ebene und ist nach den Regeln von Pauling (33) nur in dieser Anordnung resonanzfähig. Or-

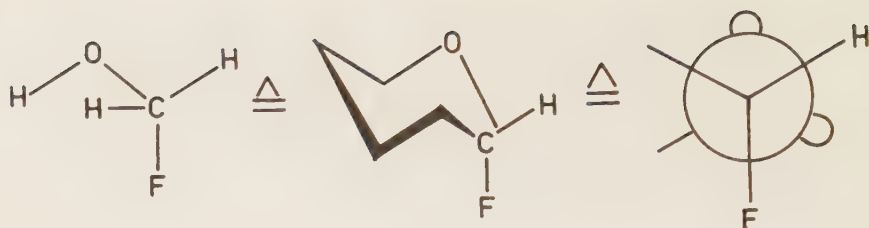
bitalbetrachtungen von David et al. (26) führten zu dem Ergebnis, daß eine Wechselwirkung sowohl des n - als auch des n' -Orbitals mit dem σ^* -Orbital der CF-Bindung möglich ist, die aber aus energetischen Gründen zu einer Bevorzugung des axialen X-Liganden führt (Figur 2.13), was der Wirkung des anomeren Effektes entspricht.



Figur 2.13

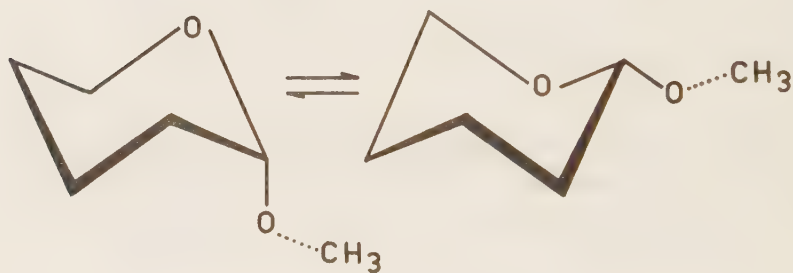
Die durch Back-Donation gebildete Grenzstruktur, wie sie von Altona (39, 40, 41) vorgeschlagen wurde, trägt zum Grundzustand des Moleküls sicher nur wenig bei, gibt aber der C-O-Bindung etwas Doppelbindungscharakter.

Faßt man die Ergebnisse der Potentialkurven von Fluormethanol zusammen, dann besitzt die gauche-Anordnung der Bindungen H-O und C-F in beiden Fällen die niedrigste Energie. Aus dieser gauche-Regel läßt sich die Bevorzugung der axialen Lage in Pyranosen herleiten, während die ungünstige antiperiplanare Anordnung einer äquatorialen Position entspricht (Figur 2.14).



Figur 2.14

Tabelle 2.2: Abhängigkeit der Konformation von der Polarität des Lösungsmittels (34, 74)



Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	äquatoriale Form in %
C Cl ₄	2,2	17
C ₆ D ₆	2,3	18
CS ₂	2,6	20
(CD ₃) ₂ SO	3,6	26
CD Cl ₃	4,8	29
CH ₃ OD	32	31
CD ₃ CN	38	32
D ₂ O	78	48

Tabelle 2.3: Bindungslängen ($\text{\AA}$) in C6-O-C2-Cl Gruppen mit axialer C2-Cl-Anordnung

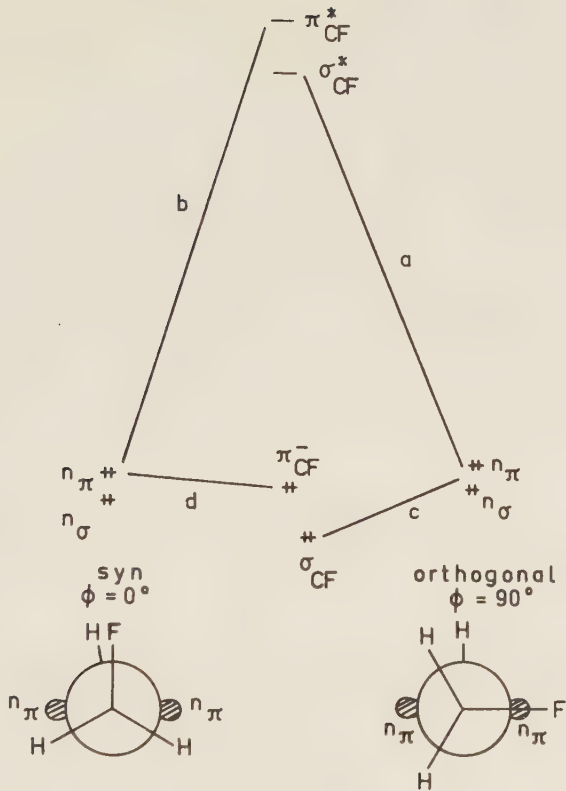
Verbindung	C6-O	O-C2	C2-Cl
trans 2,3-Dichloridioxan (35)	1,43	1,38	1,84
cis 2,3-Dichloridioxan (36)	1,466	1,394	1,819
trans 2,5-Dichloridioxan (37)	1,428	1,388	1,845
Chlormethoxymethan (14)	1,414	1,368	1,813
trans 2,3-Dichlorthioxan (38)	1,447	1,378	1,842

Die Interpretation von Wolfe (20, 1971), daß nur Wechselwirkungen bindender Elektronenpaare konformationsbestimmend seien, trifft nur auf solche Verbindung zu, die keine Lösungsmittelleffekte zeigen (28, 29, 30). Der Haupteinfluß auf den anomeren Effekt geht aber von Dipol-Dipol-Kräften und einer Back-Donation aus. Der Nachweis für eine Dipol-Abstoßung läßt sich aus der Abhängigkeit des anomeren Effektes von der Polarität des Lösungsmittels ableiten (31, 32). Lemieux untersuchte durch NMR-Spektroskopie das Konformationsgleichgewicht von 4, 4, 5, 5 Tetradeuterium-2-methoxy-tetrahydropyran in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (74). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 zusammengefaßt und zeigen, daß mit steigender Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels das axiale Anomer weniger bevorzugt wird. Die Umwandlung zur äquatorialen Form hat wahrscheinlich ein Anwachsen der "effektiven Dielektrizitätskonstanten" (44) des Moleküls zur Folge, die in gleicher Weise wie die Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels die Größe der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bestimmt.

Die Bestätigung des Back-Donation-Effektes ist durch die Röntgenstrukturanalyse ermöglicht worden, da diese genaue Bindungslängen und -winkel von Molekülen liefert. Wie schon erwähnt, sollte die Y-C-Bindung (Y = O, S) in C-Y-C-X-Systemen (X = Hal) durch den Back-Donation-Effekt einen Doppelbindungscharakter erhalten und kürzer werden, während die

C-X-Bindung sich aufweitet. Bei stark elektronegativen Gruppen wie $X = \text{Cl}$ oder $= \text{Br}$ müßte die Wirksamkeit des Back-Donationsterms stark anwachsen. Die Untersuchung verschiedener Dichlordixane (14) ergab für eine äquatoriale C-Cl-Bindungslänge $1,781 \text{ \AA}$. Aus Tabelle 2.3 ist zu entnehmen, daß die axiale C-Cl-Bindung eine Aufweitung erfahren hat, während die O-C2-Bindung im Vergleich zur C6-O-Bindung deutlich verkürzt ist. Die gleichen Bindungsveränderungen sind auch bei Pyranosen zu beobachten.

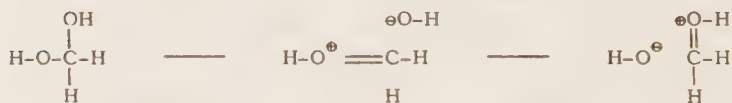
Jeffrey et al. (42, 48) konnten durch ab-initio-MO-Berechnungen aus Methandiol nachweisen, daß eine Bindungslängenveränderung tatsächlich konformationsabhängig ist. Es blieb jedoch lange ungeklärt, warum die anomeren Substituenten $X = \text{OH}$ oder $X = \text{OR}$ im Gegensatz zu $X = \text{Hal}$ in axialer und äquatorialer Anordnung statt einer Verlängerung eine C-X-Verkürzung aufweisen. Eine Antwort auf dieses Problem gaben Whangbo und Wolfe (44, 1976) durch eine neue Interpretation ihrer PMO-Berechnungen an den Molekülen $X\text{-CH}_2\text{-YH}$ mit $X = \text{CH}_3, \text{OH}, \text{Cl}, \text{F}$ und $\text{Y} = \text{O}$. Während sie in der obengenannten Arbeit (20, 1971), den anomeren Effekt aus Wechselwirkungen zwischen der C-F- und O-H-Bindung physikalisch zu deuten suchten, verwendeten sie nun eine andere, von David et al. (26) und Eisenstein et al. (45) vorgeschlagene Methode. Die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom werden als gerichtete p-Orbitale behandelt. Whangbo und Wolfe ermittelten die Energieniveaus der freien Elektronenorbitale n_σ und n_π (bei David n und n') der bindenden und antibindenden Orbitale (σ^*, π^*) der $X\text{CH}_2$ -Gruppe und untersuchten die Wechselwirkung dieser Orbitale im Zusammenhang mit der Konformation. Auch hier zeigte es sich, daß nur das n_π -Orbital, das senkrecht zur C-OH-Ebene liegt, einen entscheidenden Einfluß auf den anomeren Effekt hatte, so daß in allen weiteren Berechnungen die Einflüsse des n_π (n' bei David) nicht mehr berücksichtigt wurden. Aus Figur 2.15 ist ersichtlich, daß die syn- oder ap-Form ($\phi = 0^\circ$ oder 180°) eine stabilisierende $n\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkung (b), die orthogonale Form ($\phi = 90^\circ$) eine $n\text{-}\sigma^*$ -Wechselwirkung (a) zeigt. Die Energie a stabilisiert mehr als b und



Figur 2.15 :

Wechselwirkung zwischen $n\pi$ -Orbitalen und den Orbitalen der $-\text{CH}_2\text{F}$ -Gruppe in Fluormethanol

c destabilisiert weniger als d, d. h. die orthogonale Form ist energetisch begünstigt. Die gauche-Form ($\phi = 60^\circ$, "axialer Sessel") liegt zwischen den beiden genannten Konformationen, zeigt also sowohl $n-\pi^*$ - als auch $n-\sigma^*$ -Einflüsse und ähnelt vom Energieinhalt der bevorzugten orthogonalen Form. Eine Stabilisierung wirkt hier also im Sinne des anomeren Effektes. Im Falle eines stark elektronegativen Substituenten wie $X = \text{Halogen}$ wird die Richtung des Elektronenzuges nach dem Back-Donation-Prinzip eindeutig festgelegt. Das Resonanzgleichgewicht in Figur 2.13 verschiebt sich nach rechts und eine C-X-Bindungsaufweitung ist die Folge. Ist $X = \text{OH}$, dann wird das zentrale Kohlenstoffatom durch zwei gleichartige Substituenten besetzt. Eine Übertragung von freien Elektronen in das antibindende Orbital der Nachbargruppe ist von beiden Sauerstoffatomen zu gleichen Anteilen möglich. Es liegt hier also keine Back-Donation, sondern eher eine "no bond-double bond"-Resonanz (43) vor, die zu einer Verkürzung beider C-O-Bindungen führt:



Nach den Regeln von Pauling sind beide Arten der Resonanz nur in der gauche-Form möglich. Eine Veränderung der Bindungslängen in der ap-Konformation muß deshalb andere Ursachen haben. Da diese Form nach Whangbo und Wolfe nur eine stabilisierende ($n-\pi^*$) Wechselwirkung aufweist, sucht sie eine weitere Stabilisierung durch eine verstärkte Überlappung der Orbitale herbeizuführen, was nur mit einer Verkürzung der C-O-Bindung erreicht werden kann. Ganz allgemein gesehen ist eine Veränderung der Bindungslängen also nicht vom anomeren Effekt, sondern von der Elektronegativität der Substituenten X und Y abhängig.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der anomere Effekt sich aus einer Kombination der verschiedenartigsten Wechselwirkungen der anomeren

Gruppen mit dem Ringsauerstoff mit anderer Ringsubstituenten und dem Lösungsmittel zusammensetzt. Eine quantitative Auswertung konnte bisher noch nicht durchgeführt werden, da alle MO-Berechnungen zwar bestimmte Energiewerte, aber der Vergleich mit experimentellen Daten noch unbefriedigend ist. Es ist daher sehr schwierig, eine zuverlässige Abschätzung des anomeren Effektes zur Berechnung der freien Energien von Zuckern zu machen. Angyal (46) konnte zeigen, daß dieser Effekt in wässriger Lösung etwa in der Reihenfolge Halogen > OAc > OMe > OH > NH₂ abnimmt. Die genannte Reihenfolge ist nicht allgemeingültig, kann aber in den verschiedenen Pyranosen variieren. Für die β-Ribo- und α-Lyxo-Serie fand man (4) Br ~ Cl >> OMe > OBz ~ OAc > SAC, in α-Arabinosen und β-Xylosen dagegen Hal >> OBz > SAC ~ OAc > OMe, wobei Br > Cl (9) und Cl ~ F > CH₃ (44, 78) gilt.

Tabelle 2.4

Anomerer Substituent	Anomerer Effekt (kcal/Mol)	Literatur
OH	0,55 - 1,35	4, 17, 18, 49, 50
O CH ₃	0,9 - 1,4	32, 51, 52
O Ac	1,3 - 1,5	1, 7, 32
O Bz	1,3	54, 55
F	3,03 - 4,06	44
Cl	2,0 - 5,53	49, 56-57, 78
Br	3,2 und höher	57

In Tabelle 2.4 sind einige abgeschätzte Energiewerte des anomeren Effektes aufgeführt, um eine Vorstellung von der Größenordnung dieses Effektes zu vermitteln. Die Halogene unterscheiden sich deutlich von den anderen Substituenten. Es zeigte sich jedoch im Verlauf dieser Arbeit, daß ihr anomerer Effekt zwar relativ groß, aber nicht überwiegend konformationsbestimmend ist.

3. Experimentelles

3.1. Kristallographische Grundlagen

Das Ziel einer Strukturanalyse ist es, die Elektronendichteverteilung $\rho(\vec{r})$ in der Elementarzelle zu ermitteln. Der Zusammenhang mit den meßbaren Beugungsintensitäten ist über die Strukturamplitude $F(\vec{h})$ gegeben, die die Fouriertransformierte von $\rho(\vec{r})$ darstellt,

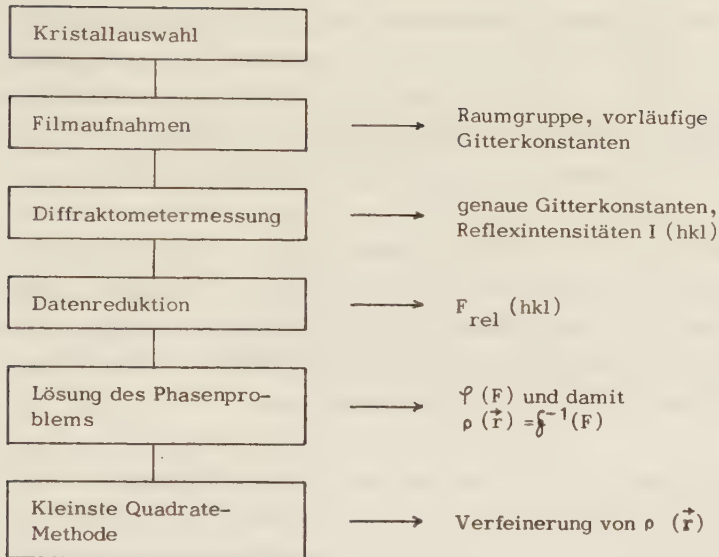
$$F(\vec{h}) = \oint \rho(\vec{r}) \cdot e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j}$$

$$\rho(\vec{r}) = \oint F(\vec{h}) \cdot e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}} d\vec{h}$$

wobei N die Anzahl der Atome in der Elementarzelle ist, deren Ortsvektor $\vec{r}_j$ ist. Umgekehrt ist $\rho(\vec{r})$ die Fourierinvertransformierte von $F(\vec{h})$. Die experimentell bestimmbaren Intensitäten $I(\vec{h})$, wobei $(\vec{h} = (hkl))$, hkl ganzzahlig) sind proportional zu dem Betragsquadrat der Strukturamplitude:

$$I(\vec{h}) = F(\vec{h}) \cdot F^*(\vec{h})$$

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich das bekannte Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse. Es ist zwar möglich, aus dem Experiment $|F(\vec{h})|$ zu bestimmen, die Phase $\varphi(F)$ dieser i. a. komplexen Größen ist jedoch zunächst nicht zugänglich, so daß unmittelbar eine Berechnung von $\rho(\vec{r})$ durch Fourierinvertransformation von $F(\vec{h})$ nicht möglich ist.



Figur 3.1

Eine Übersicht über den Verlauf einer Strukturermittlung ist in Figur 3.1 dargestellt. Zu Beginn der röntgenographischen Untersuchung wurden nach Auswahl eines geeigneten Kristalls aus Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen die zunächst noch ungenauen Gitterkonstanten ermittelt. Eine Auswertung von Auslöschungen und Intensitätssymmetrien in den Weissenbergaufnahmen führte bei allen fünf Substanzen zur Bestimmung der Raumgruppe und des Kristallsystems. Der Vergleich von röntgenographischer mit der experimentellen Dichte liefert die Anzahl der Moleküle pro Elementarzelle.

Die eigentliche Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten wurde auf einem Automatischen Diffraktometer (AED) der Firma Siemens vorgenommen. Aus der Lage der Steuwinkel θ , die durch differentielle Abtastung möglichst hoch indizierter Achsenreflexe erhalten wurden, ließen sich nach der Bragg'schen Gleichung die genauen Gitterkonstanten er-

rechnen. Ihre Standardabweichungen konnten aus der Verteilung der Meßwerte abgeschätzt werden. Nach Eingabe der kristallographischen Daten und Meßbedingungen erstellte das Programm ELDQ (61) einen Eingabelochstreifen zur Steuerung der Reflexmessung des Diffraktometers. Die Reflexintensitäten wurden nach der Fünfwertmethode (58) mit Nickel gefilterter Cu-K α - Strahlung ($\lambda = 1,54181 \text{ \AA}$) gemessen. Zur Auswertung der Meßergebnisse diente das Programm AEDALS (62). Es berechnete die integralen Netointensitäten sowie die statistischen Fehler. Alle Reflexe, deren gemessene Intensitäten kleiner als der doppelte statistische Fehler waren, wurden als unbeobachtet eingestuft. Die kristallographischen Daten aller Verbindungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt.

Mit Hilfe des nun vollständigen Intensitäts-Datensatzes konnte mit der eigentlichen Strukturaufklärung begonnen werden. Die notwendige Voraussetzung dafür besteht in der Lösung des Phasenproblems. Bei allen Verbindungen handelte es sich um Leichtatomstrukturen, deren Phasen seit einigen Jahren über die "Direkten Methoden" erhalten werden können. Mit Ausnahme von Struktur I konnte das Phasenproblem mit dem Programm MULTAN (63) gelöst werden. Die Verfeinerung aller Strukturparameter sowie alle weiteren Molekülberechnungen wurden mit dem Programmsystem XRAY(64) durchgeführt. Für alle Arbeiten standen eine CDC Cyber 72 der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der FU Berlin und eine CDC Cyber 175 des wissenschaftlichen Rechenzentrums Berlin (WRB) zur Verfügung. Die Zeichnungen der Moleküldarstellungen wurden mit dem Plotterprogramm MOLPLOT (65) am Großrechenzentrum (GRZ) von Berlin mit einer TR 440 hergestellt.

Struktur	1,3,4-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose (I)	2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosyl-fluorid (II)	2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosyl-chlorid (III)	2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosyl-fluorid (IV)	1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose (V)
Bruttoformel	$C_{11}O_7H_{15}F$	$C_{11}O_7H_{15}F$	$C_{26}O_7H_{21}Cl$	$C_{26}O_7H_{21}F$	$C_{33}O_9H_{26}$
Molekulargewicht	278,24	278,24	480,91	464,45	566,57
a (Å)	12,219 (3)	16,190 (4)	18,732 (5)	11,152 (5)	15,749 (6)
b (Å)	5,636 (4)	11,210 (4)	5,993 (3)	10,028 (5)	19,421 (4)
c (Å)	10,266 (4)	7,353 (3)	10,943 (3)	10,897 (4)	9,484 (3)
α (°)	-	-	-	90,20 (1)	-
β (°)	105,80 (2)	-	106,96 (3)	111,86 (1)	103,80 (2)
γ (°)	-	-	-	89,30 (1)	-
V (Å ³)	680	1335	1175	1131	2817
Z	2	4	2	2	4
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_1$	$P1$	$P2_1$
F (000)	292	584	500	484	1176
D _{ex} (g·cm ⁻³)	1,29	1,33	1,34	1,32	1,33
D _x (g·cm ⁻³)	1,35	1,37	1,35	1,35	1,34
lin. Abs.-Koeff. für CuK α (cm ⁻¹)	10,83	11,03	18,28	8,93	8,22
Reflexzahl	1409	1309	2391	3902	5216
unbeobachtete R.	138	124	371	734	466
R-Wert (%)	4,3	3,4	4,4	3,7	4,3

Tabelle 3.1 : Kristallographische Daten

3.2. Die Struktur von 1,3,4-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -
D-xylopyranose (I)

3.2.1. Ermittlung und Verfeinerung der Struktur
.....

Verbindung I nimmt im Rahmen dieser Arbeit eine Sonderstellung ein, da es sich nicht um eine β -D-Xylose handelt. Bei der Synthese von 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid (Struktur II) nach Lundt und Pedersen (59) entsteht sie in kleiner Menge als Nebenprodukt und bildet nadelförmige Kristalle (Smp. 115°). Die chemische Identität dieser Verbindung war aus NMR-Spektren (60) nicht erkennbar, so daß ihre Konfiguration durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden sollte.

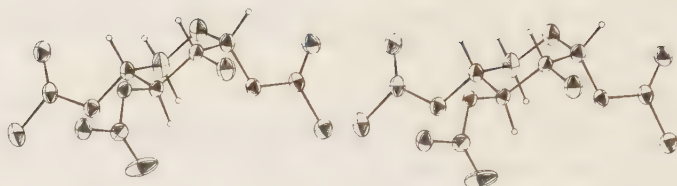
Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Ihre kristallographischen Daten sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen. Die Röntgenintensitäten wurden an einem Kristall der Größe $0,6 \times 0,15 \times 0,1$ mm in einem θ -Bereich $4,5 < \theta < 71^{\circ}$ vermessen. Die Phasenbestimmung wurde unter Benutzung der Tangens-Formel (66) mit den Unterprogrammen NORMSF, SINGEN, TANGEN des Programm-Systems X-RAY 72 durchgeführt. Neben drei Reflexen zur Nullpunktbestimmung und einem zur Festlegung der enantiomorphen Form wurde noch ein variabler Reflex für den Anfangssatz der Tangens-Verfeinerung ausgewählt. Diese führte bei 270 Reflexen mit $|E| > 1,3$ zu einem R_E -Wert von 22,5 %. Die Fourier Transformation der mit diesen Phasen versehenen E-Werte zeigte in seinen stärksten Maxima das Molekül. Nach Verfeinerung der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Fluoratome mit anisotropen Temperaturfaktoren konnten alle Wasserstoffatome aus einer Differenz-Fourier-Synthese ermittelt werden. Eine sinnvolle Deutung an den Methylkohlenstoffatomen war jedoch erst möglich, nachdem eine Verteilung der Wasserstoffatome an den Acetylgruppen auf zwei Lagen zu je 50 % angenommen wurde. Da das benachbarte Kohlenstoffatom nicht tetraedrisch, sondern sp^2 -hybridisiert

vorliegt, kann sich ein Methylwasserstoffatom entweder gestaffelt zu dem Sauerstoff des Zuckerrestes oder gestaffelt zur Carbonylgruppe des Acetylrestes anordnen (Figur 3.3).

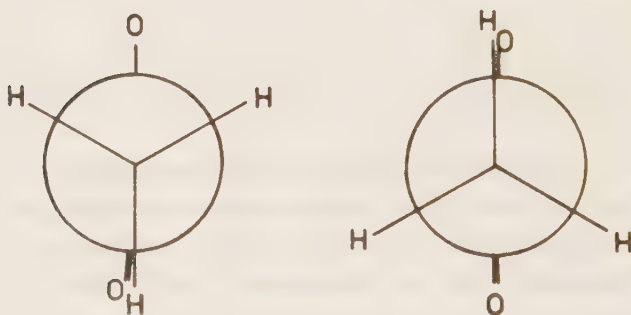
Nach Abschluß der Verfeinerungen, in der die Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren einbezogen wurden, betrug der R-Wert 4,3 %. Die beobachteten Reflexe wurden mit dem Gewicht $W = 1$, die unbeobachteten mit $W = 0$ versehen. Die endgültigen Atomparameter sowie die Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind in den Tabellen A 1 und A 2 zusammengefaßt.

3.2.2. Ergebnisse

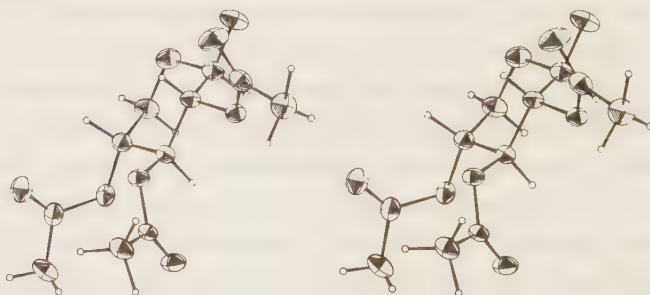
Die Frage nach der chemischen Identität konnte eindeutig geklärt werden. Es liegt die Verbindung 1,3,4-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose mit Wirksamkeit des anomeren Effektes vor. Das Fluoratom ist am C2 äquatorial, die O-Acetylgruppe am C1 axial gebunden. Der Pyranosering weist eine normale Sesselkonformation 4C_1 auf, deren Torsionswinkel aus Tabelle 4.1 ersichtlich sind. Die Acetylgruppen nehmen eine Stellung ein, wie sie auch bei anderen Zuckeracetaten gefunden wurden (10, 70). Die C=O-Bindung verläuft jeweils etwa parallel zur C-H-Bindung des Ringes. Die Bindungsabstände und -winkel sind den Figuren 3.5 und 3.6 zu entnehmen. Obwohl der Abstand C1-O6 mit 1,398 Å deutlich kleiner ist als der von O6-C5 mit 1,440 Å, scheint hier keine den anomeren Effekt verständende Back-Donation vorzuliegen, da keine Aufweitung der C1-O11-Bindung zu beobachten ist. Mit 1,438 Å entspricht sie den normalen Abständen C3-O 31 mit 1,440 Å und C4-O41 mit 1,447 Å. Der anomere Effekt einer O-Acetylgruppe scheint demnach nur relativ schwach zu sein.



Figur 3.2 : Stereobildpaar des Moleküls 1,3,4-Tri-O-acetyl-2-deoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose (I)



Figur 3.3 : Newman-Projektion der möglichen Wasserstoffatomanordnung an den Acetylgruppen



Figur 3.4 : Stereobildpaar des Moleküls 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid (II)

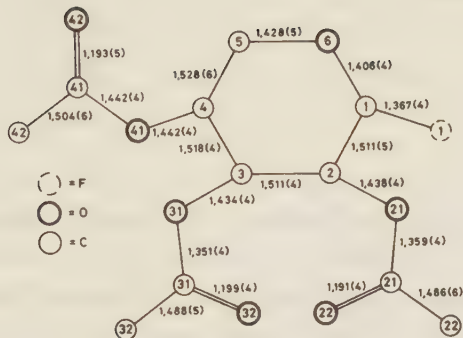


3.3. Die Struktur von 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosyl-
fluorid (II)

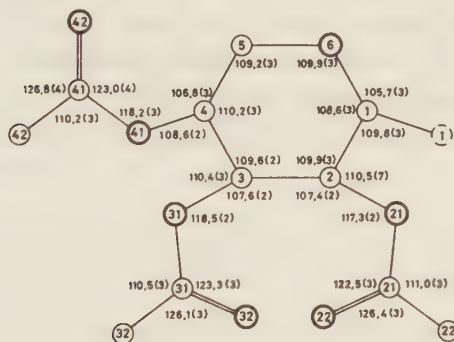
3.3.1. Ermittlung und Verfeinerung der Struktur
.....

Aus dem Vorliegen der seriellen Auslöschungen hOO, OkO und OO1 für h,k,l ungerade sowie rhombischer Intensitätssymmetrie auf den Weissenbergaufnahmen konnte auf die Raumgruppe $P2_12_12_1$ geschlossen werden. Die Intensitätsmessung wurde mit einem $0,3 \times 0,3 \times 0,2$ mm großen Kristall in einem θ -Bereich zwischen $4,5^\circ$ und 70° durchgeführt.

Die kristallographischen Daten sind aus Tabelle 3.1 zu entnehmen. Das Phasenproblem konnte mit direkten Methoden durch das Programm MULTAN gelöst werden. Ein Startsatz von drei Ursprungs- und drei variablen Reflexen sowie einem zur Festlegung der enantiomorphen Form erzeugte die Phasen von 250 Reflexen. Diese lieferten in der angeschlossenen Fouriersynthese die Koordinaten der Schweratome. Die Atomparameter wurden nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren zunächst isotrop dann anisotrop bis zu einem R-Wert von 7,5 % verfeinert. Danach ließen sich aus einer Differenz-Fourier-Synthese die Wasserstoffatomkoordinaten ermitteln, die in die weitere Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren einbezogen wurden. Während jeweils drei Wasserstofflagen an den Methylkohlenstoffatomen C22 und C42 eindeutig bestimmbar waren, zeigte die Umgebung von C32 eine stark verschmierte Differenzelektronendichte. Daher wurden hier wie bei Struktur I zwei verschiedene Anordnungen der Wasserstoffatome angenommen, die zu je 50 % besetzt sind. Der endgültige R-Wert beträgt 3,4 % für die beobachteten Reflexe. In die Verfeinerung wurden alle beobachteten Reflexe sowie alle unbeobachteten mit $|F_c| > |F_d|$ mit der trivialen Bewichtung $W = 1$ einbezogen. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tabelle A3, die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren in Tabelle A4 aufgelistet. Die Stereoprojektion des Moleküls



Figur 3.7 : Bindungslängen von 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid (II)



Figur 3.8 : Bindungswinkel von 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid (II)

zeigt Figur 3.4. Aus Figur 3.7 und 3.8 sind die Bindungslängen und -winkel zu entnehmen.

3.3.2. Ergebnisse

Obwohl das vorliegende Acetylpyranosylfluorid in CDCl_3 -Lösung einen $^1\text{C}_4$ -Anteil von 84 % aufweist (s. Tabelle 1.1), liegt im Kristall die inverse $^4\text{C}_1$ -Konformation vor. Alle Substituenten sind äquatorial zum Ring angeordnet, zeigen also weder 1.3-diaxiale Wechselwirkungen noch einen anomeren Effekt. Erwartungsgemäß liegt eine unveränderte Pyranose-Sesselform mit Torsionswinkeln zwischen $51,2^\circ$ und $67,8^\circ$ (Tabelle 4.1) vor. Die Bindungslängen zum Ringsauerstoff sind nicht verkürzt oder aufgeweitet. Eine Ebenenberechnung der Gruppen $\text{C2} - \text{O20} - \text{C21} - \text{O21}$, $\text{C3} - \text{O30} - \text{C31} - \text{O31}$, $\text{C4} - \text{O40} - \text{C41} - \text{O41}$ sowie ein Vergleich der Torsionswinkel in Tabelle 5.1, $\text{C21} - \text{O20} - \text{C2} - \text{H2}$ ($-20,4^\circ$), $\text{C31} - \text{O30} - \text{C3} - \text{H3}$ ($-14,1^\circ$) und $\text{C41} - \text{O40} - \text{C4} - \text{H4}$ ($-9,4^\circ$) zeigt, daß die Acetylreste mit dem dazugehörenden Ringwasserstoffatom nahezu in einer Ebene liegen. Da der kleinste intermolekulare Abstand $\text{F} \dots \text{O}$ mit $3,18 \text{ \AA}$ größer als der Van der Waal-Abstand ($2,75 \text{ \AA}$) ist, sind keine besonderen Wechselwirkungen oder Packungseinflüsse erkennbar.

3.4. Die Struktur von 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylchlorid (III)

3.4.1. Ermittlung und Verfeinerung der Struktur

Die Struktur liegt in der Raumgruppe P2_1 mit zwei Molekülen in der Elementarzelle vor. Der Absorptionskoeffizient ist für diese Verbindung mit $\mu = 18,24 \text{ cm}^{-1}$ (s. Tabelle 3.1) der größte von allen fünf Strukturen. Es

erscheint deshalb hier die Diskussion angebracht, ob eine Absorptionskorrektur erforderlich ist. Der zur Reflexmessung verwendete Kristall hatte die Ausdehnung $0,15 \times 0,04 \times 0,5$ mm. Die Schwächung der gestreuten Strahlung I_0 beträgt:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$$

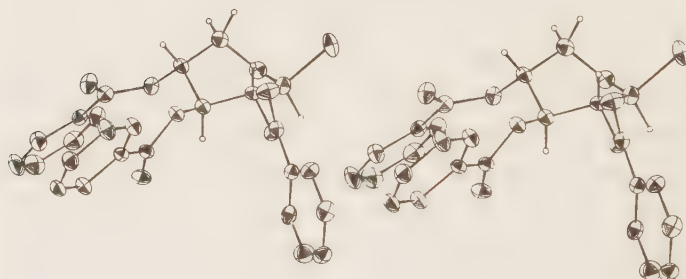
Die Erfahrung zeigte, daß für einen Faktor $\mu x < 1$ keine Absorptionskorrektur erforderlich ist. Im vorliegenden Fall gilt etwa $x < 0,05$ cm; daraus folgt $\mu x = 0,91$. Es wurde deshalb bei dieser Verbindung ebenso wie bei allen weiteren Strukturen mit kleinem μ auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Die Schweratommethode erwies sich zur Lösung des Phasenproblems als wenig brauchbar, da - wie sich später herausstellte - erst das fünftöchste Maximum im Harker-Schnitt der Pattersonfunktion die Chlorlage enthielt. Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe des Programms MULTAN. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die schweren Atome und isotropen für die Wasserstoffatome führte zu einem R-Wert von 4,4 %. In Tabelle A5 sind die Atomkoordinaten, in Figur 3.11 und 3.12 alle wichtigen Bindungslängen und -winkel zusammengefaßt. Eine Liste der beobachteten und berechneten Struktur Faktoren ist in Tabelle A6 zu finden. Figur 3.9 zeigt die Stereoprojektion des Moleküls.

3.4.2. Ergebnisse

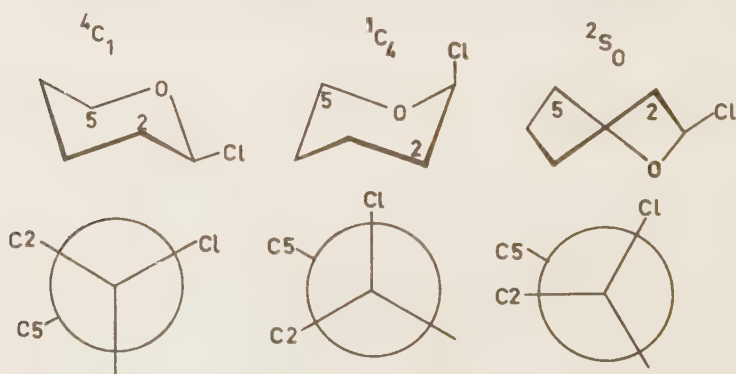
Der Pyranosering nimmt überraschenderweise keine Sesselform ein. Vergleicht man die Ringtorsionswinkel mit den entsprechenden theoretischen Torsionswinkel (72) für eine Twist-Boot-Form, dann zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Werten (Tabelle 3.2). Bei einer Twist-Boot-Konformation müssen zwei verschiedene Sätze von jeweils vier Atomen in einer Ebene liegen. Für die in Figur 3.9 gezeigte Form sind dies die Atome C1, C3, C4, C5 und O6, C1, C2, C4. Für beide Möglichkeiten wurden die besten Ebenen durch die vier Atome berechnet und die Abstände (in Å) von den Ebenen bestimmt:

Tabelle 3.2 : Torsionswinkel ($^{\circ}$) am Sechsring

	Am Pyranosering des Halogen- zuckers	In einer Twist-Boot- Konformation am Cyclohexanring
C1 - C2 .. C3 - C4	-64,1	ω_2 -62,8
C2 - C3 .. C4 - C5	+28,9	ω_3 +30,1
C3 - C4 .. C5 - O6	+33,4	ω_4 +30,1
C4 - C5 .. O6 - C1	-67,3	ω_5 -62,8
C5 - O6 .. C1 - C2	+29,3	ω_6 +30,1
O6 - C1 .. C2 - C3	+34,2	ω_1 +30,1



Figur 3.9 : Stereobildpaar des Moleküls von 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylchlorid (III)



Figur 3.10 : Newman-Projektion entlang der C1-O-Bindung zur Verdeutlichung der Chlorlage in den verschiedenen Konformationen

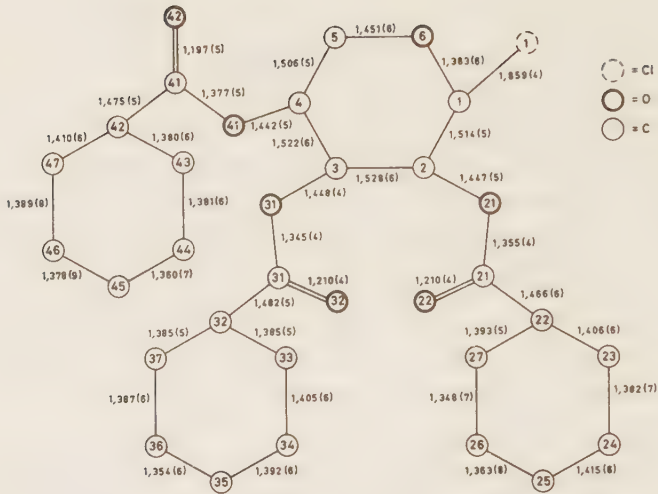
Ebene 1: C1 + 0,011, C3 - 0,019, C4 + 0,027, C5 - 0,020

Ebene 2: O6 - 0,012, C1 + 0,025, C2 - 0,016, C4 + 0,009

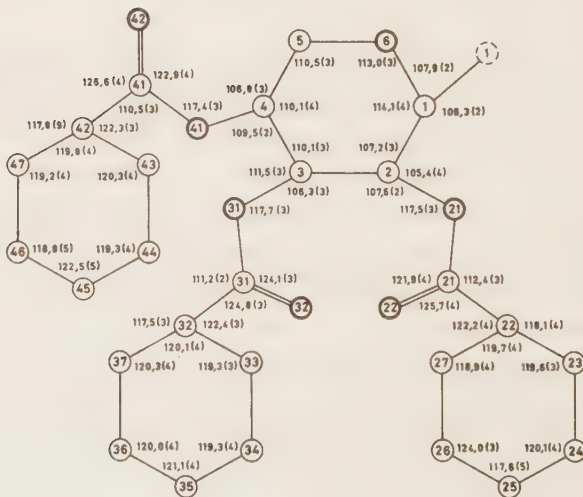
Es ist weitgehend erkennbar, daß beide Gruppen von vier Atomen weitgehend in der Ebene liegen und somit die Bedingungen für eine Twist-Boot-Konformation erfüllt sind. Die Benennung der Twist-Boot-Form wird von den jeweils in der Ebene liegenden vier Atomen abgeleitet. Auf Ebene 1 bezogen läge eine 2S_O -Form vor, da C2 oberhalb und O6 unterhalb dieser Ebene liegen. Auf Ebene 2 bezogen wäre die gefundene Konformation eine 5S_3 -Form. Nach den Regeln über die Konformation von Kohlenhydraten (73) ist die Benennung mit den niedrigsten Zahlen, also 2S_O , zu wählen.

Die drei O-Benzoylgruppen an dem verzerrten Pyranosering sind alle in einer quasi-äquatorialen Lage angeordnet. Man erkennt das an den Torsionswinkeln (Tabelle 4.1) C11 - C1 - C2 - O20 $-92,6^\circ$, O20 - C2 - C4 - O30 $62,1^\circ$ und O30 - C3 - C4 - O40 $-96,3^\circ$, die im Idealfall $\pm 60^\circ$, bei axialer Anordnung dagegen 180° betragen müßten.

Die vorliegende Twist-Boot-Konformation wird vor allem durch den anomeren Effekt erzwungen. Aus Figur 3.10 (rechts) ist erkennbar, daß das Chlor zu den Bindungen des Ringsauerstoffs eine Stellung einnimmt, die der Axialstellung des Chlors in der 1C_4 -Sesselkonformation (Figur 3.10, Mitte) entspricht. Der Torsionswinkel C5 - O5 - C1 - C11 beträgt $-88,6^\circ$, weicht also nicht sehr vom Wert der durch den anomeren Effekt begünstigten axialen Konformation (-60°) ab, während bei der 4C_1 -Form ein Winkel von 180° zu erwarten wäre. Der zusätzlich wirkende Back-Donation-Effekt ist aus signifikanten Bindungsänderungen erkennbar. Die O6-C1-Bindung mit $1,383 \text{ \AA}$ ist deutlich verkürzt, während die C5-O6-Bindung mit $1,451 \text{ \AA}$ einen normalen Wert zeigt. Entsprechend ist die C1-C11-Bindung mit $1,859 \text{ \AA}$ gedehnt, da der Normalabstand bei äquatorial gebundenem Chlor nur etwa $1,754 \text{ \AA}$ (10) beträgt.



Figur 3.11: Bindungslängen von 2,3,4-Tri-O-benzoyl-β-D-xylopyranosylchlorid (III)

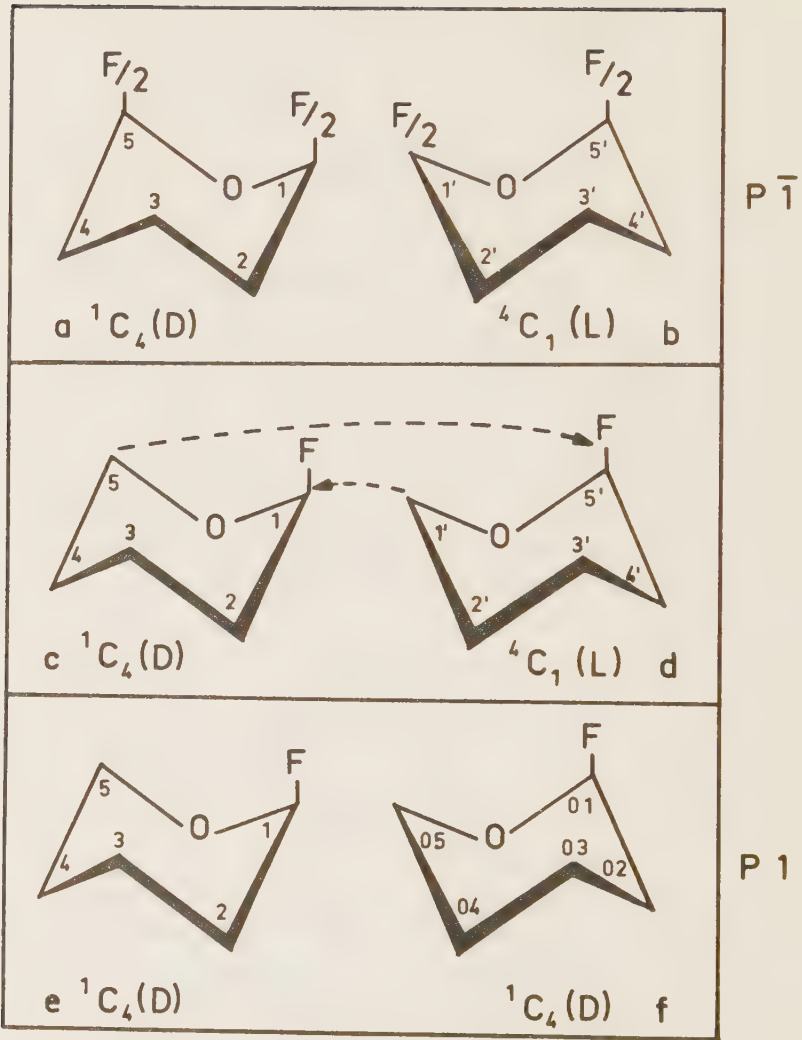


Figur 3.12 : Bindungswinkel von 2,3,4-Tri-O-benzoyl-β-D-xylopyranosylchlorid (III)

3.5. Die Struktur von 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosyl- fluorid (IV)

3.5.1. Ermittlung und Verfeinerung der Struktur

Das Fehlen von systematischen Auslöschungen und Intensitätssymmetrien in den Weissenbergaufnahmen ließ auf die triklinen Raumgruppen $P\bar{1}$ oder $P1$ schließen. Aus dem Zellvolumen $V = 1131 \text{ \AA}^3$ und der nach der Schwebemethode bestimmten Dichte $\rho_{\text{ex}} = 1,32 \text{ g/cm}$ errechnete sich ein Zellinhalt von zwei Molekülen. Nach Eingabe der insgesamt 3902 Reflexe (Tabelle 3.1) zeigte die Statistik der E-Werte im NORMAL-Teil von MULTAN eine zentrosymmetrische Verteilung, die auf das Vorliegen der Raumgruppe $P\bar{1}$ deutete. Eine anschließende zentrosymmetrische Phasenbestimmung ergab die Struktur. Es lagen jedoch am C1 und am C5 Elektronendichtemaxima vor, die das Gewicht eines halben Fluoratoms hatten. Wegen der Raumgruppensymmetrie existiert in der Elementarzelle zu dem gefundenen Molekül a (Figur 3.13) auch sein Spiegelbild b. Die halben Fluorlagen könnte man auch mit dem Vorliegen zwei verschiedener Moleküle in der Zelle erklären, wobei einmal das C1 und im anderen Fall das C5 durch ein Fluoratom substituiert ist (Figur 3.13). Nach der allgemeinen Zuckernomenklatur (67) zeigt der Pyranosering c eine $^1C_4(D)$ - und der Sessel d eine $^4C_1(L)$ -Konformation. Das Auskristallisieren eines Racemats in der Elementarzelle ist zwar durchaus nichts Ungewöhnliches, doch da das Vorliegen einer L-Verbindung aus chemischen Gründen auszuschließen war, mußte dieser Widerspruch geklärt werden. Das in Figur 3.13 d dargestellte Molekül läßt sich leicht in eine D-Form überführen, wenn man die Kohlenstoffatome des Pyranoseringes im Uhrzeigersinn numeriert. Man erhält auf diese Weise ohne Veränderung der Koordinaten ein Molekül (3.13f), welches identisch ist zu dem in 3.13e dargestellten. Man erkennt, daß eine Abweichung vom zentrosymmetrischen Zusammenhang allein in den Fluorlagen besteht. Es



Figur 3.13 : Darstellung des Symmetrieproblems von
2,3,4-Tri-O-benzoyl-β-D-xylopyranosylfluorid

liegt deshalb nicht mehr die Raumgruppe $P\bar{1}$, sondern $P1$ vor. Die Frage, ob das azentrische Modell überhaupt röntgenographisch von dem zentrosymmetrischen unterscheidbar ist, wurde überprüft. Es ergibt sich, daß die Beträge der Strukturamplituden beider Modell verschieden sind.

Geht man davon aus, daß das azentrische Modell richtig ist, dann müßte zwischen den gemessenen und berechneten Strukturamplituden eine bessere Übereinstimmung bestehen als im zentrosymmetrischen Fall. Tatsächlich führten die Verfeinerungen (CRYLSQ-Link des X-RAY 72-Systems (68)) im zentrosymmetrischen Modell zu einem wesentlich schlechteren R-Wert als im azentrischen Modell, wobei besonders die Bindungslängen und -winkel in den Benzolringen starke Abweichungen zu den Standardwerten zeigten. Bei der azentrischen Verfeinerung bestand die Schwierigkeit, daß keine unabhängigen Parameter vorlagen, wie es die Methode der kleinsten Quadrate erfordert. Die für dieses Problem normalerweise geeignete "constraint-Technik" des CRYLSQ-Programms war in unserem Fall nicht anwendbar, da sie zentrosymmetrisch äquivalente Bindungen in beiden Molekülen gleichlang setzte, die vom chemischen Standpunkt her unterschiedlich sein mußten. Aus diesem Grunde wurden die Parameter in der azentrischen Raumgruppe $P1$ nach Molekülen getrennt verfeinert. Mit den Programmen WTANAL und WTLSSQ (64) wurde eine Bewichtungsanalyse durchgeführt. Alle beobachteten Reflexe wurden mit dem Gewicht $W = (0,1087 + 0,0151 \cdot F_{\text{obs}} + 0,8 \cdot 10^{-4} \cdot F_{\text{obs}}^2)^{-1}$, alle unbeobachteten Reflexe mit dem Gewicht $W = 0$ versehen. Eine letzte Verfeinerung unter Verwendung dieser Bewichtung ergab einen R-Wert von 3,7 % mit Standardabweichungen von 0,005 - 0,006 Å. Aus den Tabellen A7 und A8 sind die Atomparameter und die F_o/F_c -Liste ersichtlich.

Da die Wahl der Gitterkonstanten nicht den allgemeinen Konventionen entspricht, wurde die Zelle auf die "positiv-reduzierte" Form (77) $a < b < c$ und $\alpha \neq \beta \neq \gamma < 90^\circ$ transformiert:

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_r \\ b_r \\ c_r \end{pmatrix}$$

Für die reduzierte Zelle ergab sich daraus:

$$a_r = 10,028 \text{ \AA}, b_r = 10,897 \text{ \AA}, \alpha_r = 68,13^\circ, \beta_r = 89,30^\circ, \gamma_r = 89,80^\circ.$$

3.5.2. Ergebnisse

Figur 3.16. zeigt die Stereoprojektion eines der beiden Moleküle. Aus der Abbildung wird erkennbar, daß das Benzoyl-pyranosylfluorid im Kristall die tetraaxiale 1C_4 -Konformation einnimmt, während das Acetylpyranosylfluorid (Struktur II) die inverse 4C_1 -Form aufweist. Wir haben somit ein Paar von Verbindungen mit dem gleichen Substituenten am C1 vorliegen, bei denen die beiden konformativen Grenzformen eingenommen werden. Die mögliche Ursache für das unterschiedliche Verhalten soll in Kapitel 4 eingehend untersucht werden.

Die Verbindung kristallisiert in einer Weise, daß zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorliegen. Während sich die Bindungslängen beider Moleküle innerhalb der Standardabweichungen weitgehend entsprechen, sind bei den Bindungswinkeln und Torsionswinkeln deutliche Unterschiede im Bereich der Ringsubstituenten zu erkennen (Figur 3.14 und 3.15 und Tabelle 4.1). Es erscheint zunächst unverständlich, warum zwei chemisch identische Moleküle derartige Abweichungen zeigen. erinnert man sich an Figur 3.13 und den zunächst gefundenen zentrosymmetrischen Zusammenhang beider Moleküle, dann lassen sich die genannten Widersprüche einfach erklären.

Das C1-Atom im ersten Molekül entspricht hinsichtlich der Zentrosymmetrie nicht dem Atom C101 in Molekül 2, sondern C105. Es ergeben sich

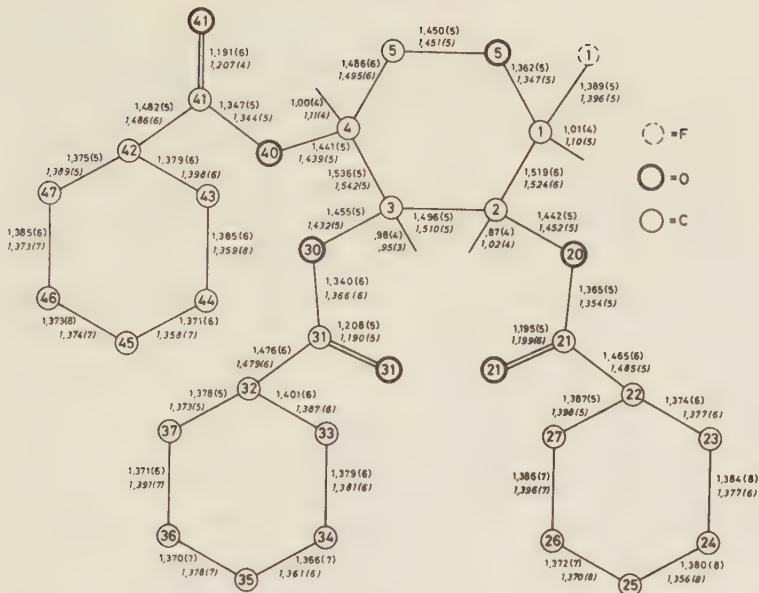


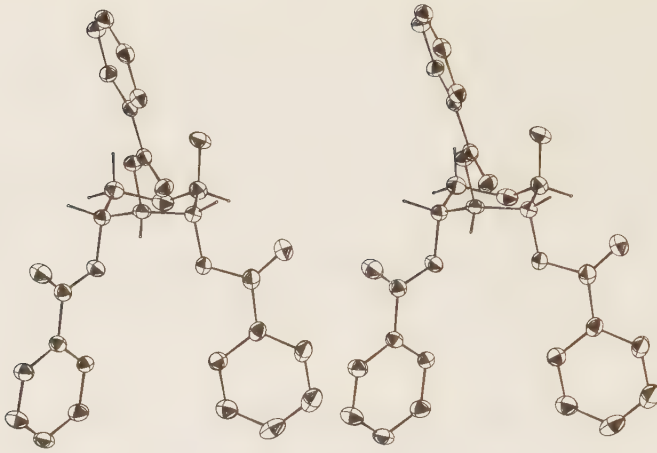
Tabelle 3.3: Zusammenhang der Bindungswinkel von Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid in Molekül 1 und 2 infolge Zentrosymmetrie (im Bereich der Substituenten)

O(20) - C(2) - C(1)	108 ⁰	entspricht	O(140) - C(104) - C(105)	110 ⁰
C(3) - C(2) - O(20)	105 ⁰	"	C(103) - C(104) - O(140)	105 ⁰
O(30) - C(3) - C(2)	110 ⁰	"	O(130) - C(103) - C(102)	108 ⁰
C(4) - C(3) - O(30)	103 ⁰	"	C(102) - C(103) - O(103)	104 ⁰
O(40) - C(4) - C(3)	109 ⁰	"	O(120) - C(102) - C(103)	110 ⁰
C(21) - O(20) - C(2) - C(1)	88,6 ⁰	"	C(141) - O(140) - C(104) - C(105)	82,0 ⁰
C(21) - O(20) - C(2) - C(3)	-154,9 ⁰	"	C(141) - O(140) - C(104) - C(103)	156,5 ⁰
C(31) - O(30) - C(3) - C(2)	-88,3 ⁰	"	C(131) - O(130) - C(103) - C(104)	88,3 ⁰
C(31) - O(30) - C(3) - C(4)	149,3 ⁰	"	C(131) - O(130) - C(103) - C(102)	-152,1 ⁰
C(41) - O(40) - C(4) - C(3)	89,2 ⁰	"	C(121) - O(120) - C(102) - C(103)	-89,7 ⁰
C(41) - O(40) - C(4) - C(5)	-148,0 ⁰	"	C(121) - O(120) - C(102) - C(101)	147,9 ⁰

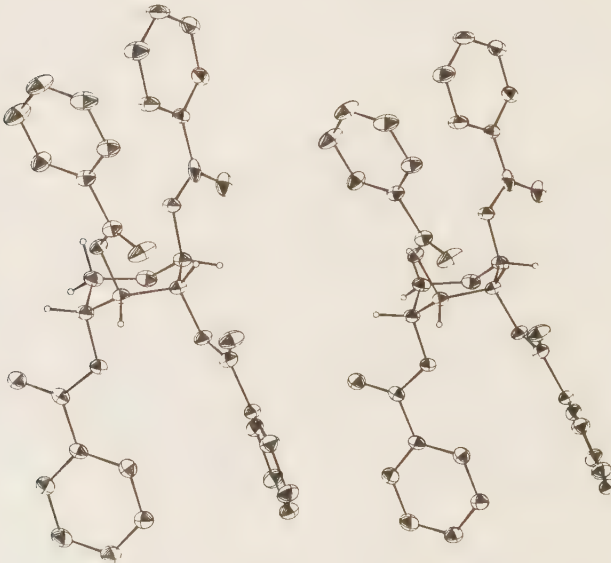
dadurch Beziehungen, die in Tabelle 3.3 dargestellt sind. Die Torsionswinkel aus dem unteren Teil der Tabelle 3.3 sind zur Veranschaulichung noch einmal in einer Newman-Projektion entlang der $C_{\text{Ring}}\text{-O}$ -Bindung wiedergegeben (Figur 3.18 oben). Man erkennt deutlich, daß sich die Positionen der Substituenten zur $H_{\text{Ring}}\text{-}C_{\text{Ring}}\text{-O}$ -Ebene wie Bild und Spiegelbild verhalten. Es zeigt sich, daß offensichtlich im Bereich der Substituenten die Molekülgeometrie nicht durch chemische Identität, sondern durch das Bestreben beider Moleküle, sich zueinander zentrosymmetrisch anzuordnen, determiniert ist.

Die Ebenen der 1.3-diaxialen O-Benzoylgruppen am C2 (C102) und C4 (C104) bilden in beiden Molekülen miteinander nahezu den gleichen Winkel von $54,5^\circ$ ($51,9^\circ$). Unterschiedlich dagegen sind die Stellungen dieser Ebenen zum Pyranosering (Tabelle 3.4). Diese Winkel lassen sich nicht mehr durch einen zentrosymmetrischen Zusammenhang deuten, sondern beschreiben zwei verschiedene Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Es hat den Anschein, als ob Winkel zwischen 60° und 90° bevorzugt sind.

Es zeigt sich auch bei dieser Verbindung, daß als Ursache für den anomeren Effekt außer dem Dipol-Dipol-Term noch ein Back-Donation-Term (14, 42) zu finden ist. Die C1-O5-Bindung mit $1,362 \text{ \AA}$ ($1,347 \text{ \AA}$) ist gegenüber der C5-O5-Bindung mit $1,450 \text{ \AA}$ ($1,451 \text{ \AA}$) stark verkürzt. Dagegen ist die Bindungsdehnung der C1-F1-Bindung bei axialem Fluor nicht so ausgeprägt. Die Bindung ist mit $1,389 \text{ \AA}$ im Molekül 1 und $1,396 \text{ \AA}$ im Molekül 2 wie erwartet länger als beim Acetylpyranosylfluorid (Struktur II) mit äquatorialem Fluor, bei dem ein C1-F1-Abstand von $1,367 \text{ \AA}$ gefunden wurde. Die Differenz ist jedoch relativ klein.



Figur 3.16 : Stereobildpaar eines Moleküls von 2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid



Figur 3.17 : Stereobildpaar eines Moleküls von 1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose

Figur 3.18 : Newman-Projektion entlang der Bindungen On1...Cn (Molekül 1) und

O1n1...C10n (Molekül 2)

mit n=1,2,3,4 in :

2,3,4-Tri-O-benzoyl-β-

D-xylopyranosylfluorid

(rechts) und

1,2,3,4-Tetra-O-benzo-

yl-β-D-xylopyranose

(unten)

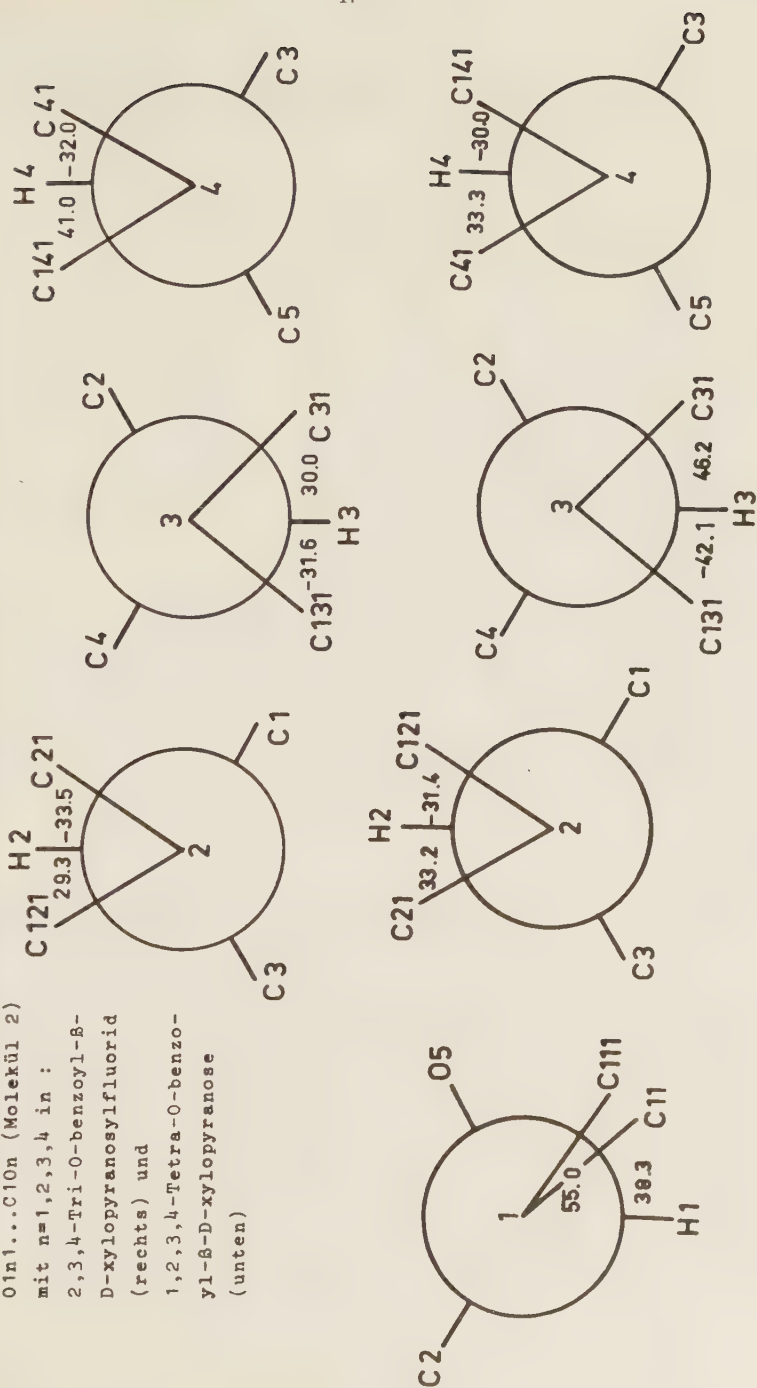


Tabelle 3.4 : Stellung der Benzoylgruppen zur Pyranose-
ringebene (°)

	Ebene C2-C3-C5-O5	Ebene C102-C103-C105-O105
Struktur IV		
O-Benzoylebene am:		
C2	84,1	
C102		64,4
C3	60,6	
C103		85,1
C4	87,6	
C104		82,3
Struktur V		
O-Benzoylebene am:		
C1	83,7	
C101		78,7
C2	70,1	
C102		87,9
C3	69,4	
C103		77,8
C4	84,1	
C104		81,9

Tabelle 3.5 : Kontaktabstände (Å) der ortho-Wasserstoff-
atome zum gegenüberliegenden Phenylring-
mittelpunkt

Verbindung	Atom	Phenylring	Abstand
IV	H 27	4	3,77
IV	H147	120	3,98
V	H 17	3	3,28
V	H 47	2	3,22
V	H117	130	3,91
V	H123	140	3,20

3.6. Die Struktur von 1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl-β-D-xylopyranose (V)

3.6.1. Ermittlung und Verfeinerung der Struktur

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Zur Messung der insgesamt 5194 Reflexe diente ein Kristall der Größe $0,6 \times 0,4 \times 0,3$ mm. Obwohl bei zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit die relativ große Zahl von 84 Schweratomen zu bestimmen war, verlief die Lösung des Phasenproblems mit Hilfe des Programms MULTAN ohne größere Schwierigkeiten.

Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Nach einer Bewichtungsanalyse wurden die beobachteten Reflexe mit dem Gewicht $W = (1,99 + 2,04 \cdot F_{\text{OBS}} - 0,005 \cdot F_{\text{OBS}}^2 + 0,0002 \cdot F_{\text{OBS}}^3)^{-1}$, die unbeobachteten Reflexe mit dem Gewicht $W = 0$ versehen. Bei Konvergenz aller Parameter betrug der R-Wert 4,3 %. Alle wichtigen Daten dieser Struktur sind den Tabellen A9 und A10 zu entnehmen.

3.6.2. Ergebnisse

Das Tetrabenzoat kristallisiert mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Beide Moleküle liegen in der tetraaxialen 1C_4 -Form vor. Eines der beiden Moleküle ist als Stereoprojektion auf Figur 3.17 wiedergegeben. Die Verbindung zeigt somit, trotz des abgeschwächten anomeren Effektes einer Benzoylgruppe, ein entsprechendes Verhalten wie die 2,3,4-Tri-O-benzoyl-β-D-xylopyranosylhalogenide. Die Bindungsabstände und Bindungswinkel (Figur 3.19 und 3.20) am Pyranosering der beiden unabhängigen Moleküle stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Differenz der Bindungsabstände C5 - O5 $1,427 \text{ \AA}$ ($1,438 \text{ \AA}$), C1 - O5

1,413 Å (1,397 Å) und C1 - O10 1,437 Å (1,427 Å) ist relativ gering. Dieses entspricht dem geringen Anteil am Back-Donation-Effekt bei gleichartigen Sauerstoffs substituenten am C1, wenn die anomere Gruppe eine axiale Stellung einnimmt. Die allgemein gefundene Anordnung der O-Benzoylgruppen, bei der die C = O-Carbonylbindung etwa syn-parallel mit der entsprechenden C-H-Bindung des Pyranoseringes steht, ist auch hier zu beobachten. Die Abweichungen von dieser Stellung bewegen sich um 30 - 40° und sind aus den Newman-Projektionen in Figur 3.18 unten ersichtlich. Es ist zu erkennen, daß die Auslenkung der O-Benzoylgruppe aus der Normalstellung in beiden Molekülen annähernd gleich groß ist und derjenigen von Struktur IV entspricht. Allerdings findet man hierfür das Molekül 1 am C2, C3 und C4 positive, für das Molekül 2 dagegen negative Torsionswinkel, was eine Ausrichtung der Benzoylreste in entgegengesetzter Richtung zur Folge hat. Es ist zunächst nicht einzusehen, warum beim Molekül 2 nicht auch die Gruppe am C1 einen negativen Torsionswinkel aufweist. Die Ursache hierfür dürfte im exo-anomeren Effekt (74) zu suchen sein, der eine Bevorzugung der gauche Stellung der C11-O11-Bindung in bezug auf die polare C1-O5-Bindung bewirkt. Eine andere Möglichkeit für eine gauche Anordnung wäre bei einem Torsionswinkel (C11 - O11 - C1 - H1) von 180° gegeben, doch würde die Carbonylgruppe des O-Benzoylrestes dann nicht mehr syn-parallel zu der C1-H1-Bindung stehen. Bei einem negativen Torsionswinkel würde das Atom O5 die ungünstige Position zwischen den freien Elektronenorbitalen des O11 einnehmen, so daß diese Konformation auch aus energetischen Gründen ungünstig ist. Ebenso wie in Struktur IV ist die Stellung der Benzoylgruppen zur Pyranoseringebene (Tabelle 3.4) in beiden Molekülen unterschiedlich. Da sich Werte der Torsionswinkel trotz der oben diskutierten Ausrichtung der Benzoylgruppen in dem relativ kleinen Intervall von 69,4° bis 87,9° bewegen, scheint eine nahezu senkrechte Stellung der Benzoylebene zum Pyranosering bevorzugt zu sein.

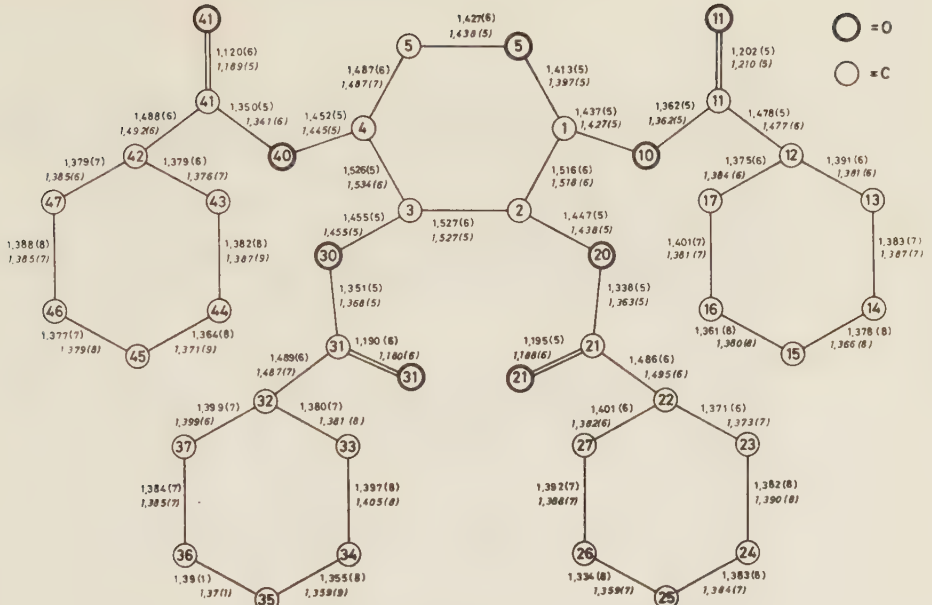


Tabelle 4.1: Torsionswinkel (°)

	I		II		III		IV		V	
	R1 = O11 O20 = F2		R1 = F1		R1 = C11		R1 = F1 Molekül 1		R1 = O10 Molekül 1	R1 = O110 Molekül 2
C1 - C2 - C3 - C4	- 54,6		- 53,3		- 64,1		37,1		40,0	39,4
C2 - C3 - C4 - C5	58,2		51,2		28,9		- 40,9		- 45,6	- 43,8
C3 - C4 - C5 - O5	- 59,9		- 56,8		33,4		51,0		54,6	53,6
C4 - C5 - O5 - C1	59,7		65,7		- 67,3		- 60,5		- 59,6	- 61,3
C5 - O5 - C1 - C2	- 56,9		- 67,8		29,3		57,3		52,9	56,7
O5 - C1 - C2 - C3	53,5		61,4		34,2		- 46,0		- 43,0	- 45,6
O5 - C1 - C2 - H2	- 60,9		- 55,2		- 91,1		- 170,2		- 166,9	- 171,9
O5 - C1 - C2 - O20	175,2		179,7		148,6		70,6		75,2	70,8
R1 - C1 - C2 - C3	- 67,5		176,4		153,0		77,6		78,0	77,6
R1 - C1 - C2 - H2	178,1		59,9		27,7		- 46,7		- 43,4	- 48,6
R1 - C1 - C2 - O20	54,2		- 65,2		- 92,6		- 165,8		- 163,8	- 166,0
H1 - C1 - C2 - H2	- 54,9		178,0		141,2		71,5		73,4	65,0
H1 - C1 - C2 - C3	169,4		- 65,4		- 93,5		- 164,2		- 162,7	- 168,7
H1 - C1 - C2 - O20	- 68,9		52,8		20,9		- 47,6		- 44,4	- 52,3
C1 - C2 - C3 - O30	- 170,8		- 173,4		175,0		- 79,2		- 73,5	- 78,3
C1 - C2 - C3 - H3	63,1		67,6		61,4		163,6		162,8	161,1
O20- C2 - C3 - C4	- 176,8		- 173,5		- 177,1		- 80,9		- 75,4	- 78,4
O20- C2 - C3 - O30	67,0		66,3		62,1		162,9		171,0	163,9
O20- C2 - C3 - H3	- 59,0		- 52,6		- 51,5		45,6		47,2	43,3
H2 - C2 - C3 - C4	61,4		65,6		61,8		158,7		160,6	164,0
H2 - C2 - C3 - O30	- 54,8		- 54,5		- 59,1		42,4		47,0	46,3
H2 - C2 - C3 - H3	178,1		- 173,5		- 172,7		- 74,8		- 76,7	- 74,3

Fortsetzung Tabelle 4.1 :

	I		II		III		IV		V	
	R1 = O11 O20= F2		R1 = F1	R1 = C11	R1 = F1 Molekül 1	R1 = F101 Molekül 2	R1 = O10 Molekül 1	R1 = O110 Molekül 2		
C2 - C3 - C4 - O40	175,6		167,9	145,9	80,3	79,9	74,7	72,7		
C2 - C3 - C4 - H4	- 66,6		- 69,6	- 93,3	-163,4	-166,8	-165,1	-167,2		
O30- C3 - C4 - C5	175,0		169,6	146,6	79,1	75,1	72,0	70,8		
O30- C3 - C4 - O40	- 67,6		- 73,7	- 96,3	-159,7	-165,3	-167,6	-172,7		
O30- C3 - C4 - H4	50,3		48,7	24,4	- 43,4	- 52,0	- 47,4	- 52,6		
H3 - C3 - C4 - C5	- 62,9		- 68,9	- 96,4	-165,4	-160,8	-170,2	-164,0		
H3 - C3 - C4 - O40	54,5		47,8	20,7	- 44,2	- 41,2	- 49,9	- 47,5		
H3 - C3 - C4 - H4	172,3		170,3	141,4	72,0	72,1	70,3	72,6		
C3 - C4 - C5 - H51	60,4		68,1	- 88,6	176,2	166,5	172,5	174,2		
C3 - C4 - C5 - H52	-162,0		-171,7	-152,8	- 68,3	- 67,3	- 71,7	- 68,8		
O40- C4 - C5 - O5	-175,5		-174,6	- 85,5	- 69,9	- 67,3	- 62,2	- 64,8		
O40- C4 - C5 - H51	- 55,2		- 50,7	152,5	55,3	49,8	55,7	55,8		
O40- C4 - C5 - H52	82,4		67,3	34,0	170,9	175,9	171,5	172,8		
H4 - C4 - C5 - O5	59,6		63,2	156,3	176,2	174,3	176,0	177,5		
H4 - C4 - C5 - H51	179,9		-171,9	34,3	- 58,7	- 68,7	- 66,1	- 61,9		
H4 - C4 - C5 - H52	- 42,5		- 51,6	- 84,3	56,9	57,5	49,6	55,1		
H51- C5 - O5 - C1	- 62,3		- 58,4	63,1	171,6	178,5	-178,2	176,8		
H52- C5 - O5 - C1	171,1		-179,0	166,8	65,0	61,1	64,1	60,8		
C5 - O5 - C1 - R1	62,5		174,4	- 88,6	- 64,6	- 62,4	- 65,3	- 64,1		
C5 - O5 - C1 - H1	-168,1		57,6	159,4	178,3	175,3	169,3	175,7		
C11- O10- C1 - O5	87,8		-	-	-	-	- 85,2	- 68,3		
C11- O10- C1 - C2	-151,9		-	-	-	-	151,6	167,5		

Fortsetzung Tabelle 4.1 :

I		II		III		IV		V	
R1 = 011 020= F2		R1 = F1		R1 = C11		R1 = F1 Molekül 1		R1 = 010 Molekül 1	
C11- 010- C1 - H1	- 38,1	-	-	-	-	-	-	38,3	55,0
C1 - 010- C1 - C12	172,0	-	-	-	-	-	-	178,5	176,4
C1 - 010- C11- 011	- 7,2	-	-	-	-	-	-	- 1,7	- 4,0
C21- 020- C2 - H2	-	- 20,4	-	16,0	-	- 33,5	29,3	33,2	- 31,4
C21- 020- C2 - C1	-	103,1	-	138,9	-	83,6	147,9	147,3	86,6
C21- 020- C2 - C3	-	- 137,0	-	- 107,0	-	- 154,9	- 89,7	- 91,3	- 151,8
C2 - 020- C21- C22	-	171,0	-	173,5	-	- 176,7	- 178,5	179,1	- 178,2
C2 - 020- C21- 021	-	- 8,1	-	- 6,0	-	2,8	0,1	0,5	1,0
C31- 030- C3 - C2	- 119,1	- 132,6	-	- 138,6	-	- 88,3	- 152,1	- 77,8	- 158,6
C31- 030- C3 - C4	124,6	107,8	-	101,4	-	149,3	87,0	161,8	81,2
C31- 030- C3 - H3	6,5	- 14,1	-	- 20,2	-	30,0	- 31,6	46,2	- 42,1
C3 - 030- C31- C32	- 176,9	175,9	-	- 179,5	-	- 175,5	174,2	- 180,0	174,9
C3 - 030- C31- 031	3,8	- 4,8	-	0,0	-	4,7	- 4,9	0,2	- 3,9
C41- 040- C4 - C3	150,8	111,0	-	- 88,2	-	89,2	156,5	153,2	91,2
C41- 040- C4 - C5	- 91,4	- 130,2	-	- 152,7	-	- 148,0	- 82,0	- 86,5	- 148,2
C41- 040- C4 - H4	36,0	- 9,4	-	- 33,8	-	- 32,0	41,0	33,3	- 30,0
C4 - 040- C41- C42	- 178,7	179,4	-	- 176,4	-	177,7	176,8	- 179,5	- 177,4
C4 - 040- C41- 041	1,6	- 0,3	-	3,0	-	- 2,2	- 2,3	- 0,2	1,6
010- C11- C12- C13	-	-	-	-	-	-	-	- 178,0	- 173,9
020- C21- C22- C23	-	-	-	162,8	-	- 176,1	0,3	- 165,9	- 9,0
030- C31- C32- C33	-	-	-	- 9,3	-	177,0	- 174,1	21,0	- 30,6
040- C41- C42- C43	-	-	-	- 17,7	-	2,3	- 6,0	- 174,8	163,4

Tabelle 4.2 : Konformation von substituierten β -D-Xylopyranosen in Lösung
und im Kristall

Struktur	Substituenten am		1C_4 -Anteil in Lösung	Konformation im Kristall	Innenwinkel ($^\circ$) am C2 und C3		Literatur
	C1	C2, C3, C4					
II	Br	OBz	98 %	1C_4	112,7	113,6	9,75
	Cl	OAc	79 %	4C_1	109,8	108,9	10,69,76
	F	OAc	84 %	4C_1	109,9	109,6	60
III	Cl	OBz	98 %	2S_0	107,2	110,1	47,53
IV	F	OBz	90 %	1C_4	113,3	113,9	60
					114,4	113,4	
V	OBz	OBz	50 %	1C_4	113,5	113,2	13,47
					113,6	112,6	

4. Vergleichende Diskussion der Resultate

Der anomere Effekt wirkt in β -D-Xylopyranosen in dem Sinne, daß er die all-axiale 1C_4 -Form stabilisiert. Dem wirken die 1.3-diaxialen Wechselwirkungen entgegen. Es liegen also zwei Effekte vor, die gegeneinander wirken und von deren Größe es abhängt, welche der beiden Sesselkonformationen eingenommen wird. Die in Lösung bevorzugte 1C_4 -Konformation aller untersuchten Verbindungen deutet auf einen hohen anomeren Effekt. Es zeigte sich jedoch überraschenderweise, daß einige Verbindungen im Kristall eine andere Konformation einnehmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Man erkennt, daß alle O-Ac-substituierten Xylopyranosen im Kristall in der normalen 4C_1 -Form vorliegen. Die Vermutung, daß Struktur V infolge des besonders geringen 1C_4 -Anteils in Lösung in der 4C_1 -Form kristallisiert, erwies sich als nicht zutreffend. Das Verhalten in Lösung und im Kristall ist demnach nicht miteinander vergleichbar. Einen besonderen Grenzfall bildet die Chlorbenzoylverbindung III, da sie in einer ungewöhnlichen Twist-Boot-Form kristallisiert. erinnert man sich an Figur 1.1, dann sollte aus energetischen Gründen nur eine der beiden Sesselformen möglich sein, während eine Twist-Boot-Form nur als ein flexibles energiereiches Übergangsmodell betrachtet wurde. Welche Effekte zur Stabilisierung dieser Konformation verantwortlich sind, ist nur schwierig zu überschauen.

Mit Ausnahme von Struktur III liegen alle Benzoyl-xylopyranosen in der all-axialen 1C_4 -Form vor, die Acetyl-xylopyranosen in der all-äquatorialen 4C_1 -Form vor. Eine Ursache für das unterschiedliche Verhalten dürfte auf der geringeren 1.3-Diaxialwirkung zweier Benzoyloxygruppen gegenüber zweier Acetoxygruppen beruhen. In der Pentopyranose- und 1,5-Anhydropentitreihe (12) wurde für die 1.3-Wechselwirkung zweier Acetoxygruppen 1,0 bis 1,5 kcal/Mol errechnet, für zwei Benzoyloxygruppen lagen sie um etwa 0,4 bis 0,6 kcal/Mol tiefer. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den in Tabelle 4.2 angegebenen Konformerener-

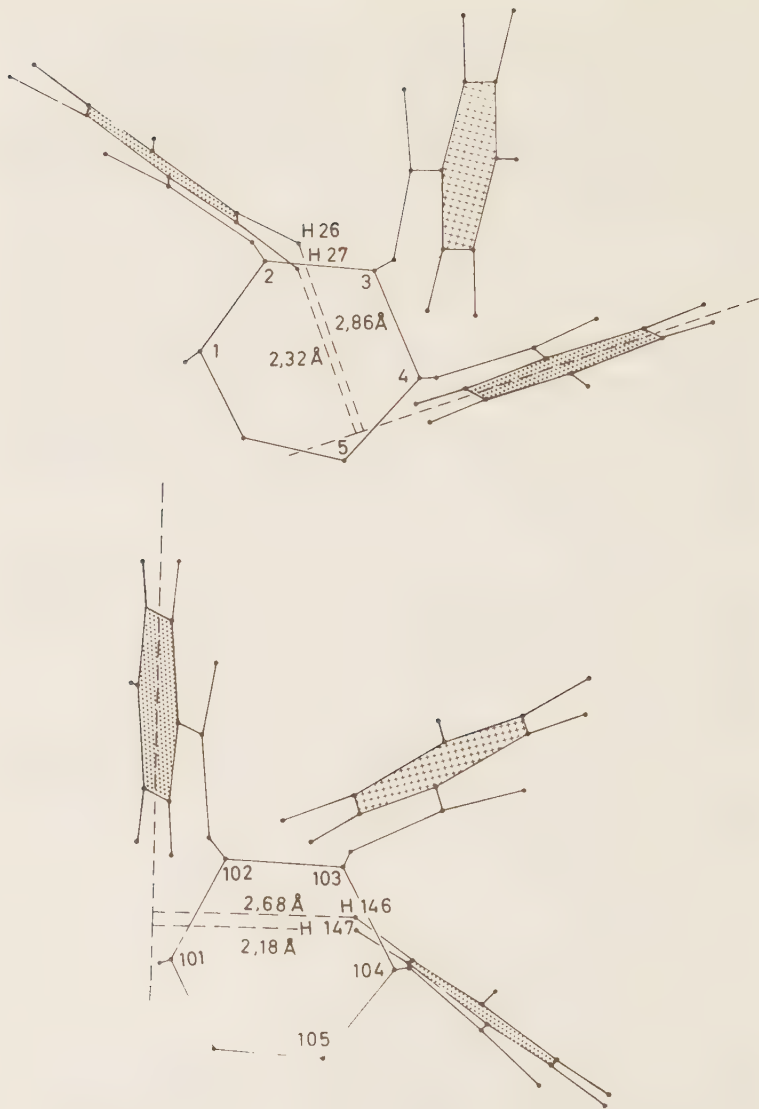
hältnissen in Lösung überein, denn hier ist bei den Benzoyl-Verbindungen der Anteil der tetraaxialen Form höher als bei den Acetyl-Verbindungen. An der Differenz der 1.3-diaxialen Wechselwirkungen besteht somit kein Zweifel, wenn auch die Ursachen hierfür noch nicht in überzeugender Weise angegeben werden können.

Ungewöhnlich ist trotzdem, daß bei dieser relativ kleinen Differenz alle Acetate im Gegensatz zu den Benzoaten in der 4C_1 -Konformation kristallisieren. Hinzu kommt, daß die Chlorbenzoylverbindung nicht in der all-axialen Konformation, sondern in der Twist-Boot-Form kristallisiert. In dieser 2S_0 -Konformation nehmen das Chloratom eine nahezu axiale Position, die Benzoylsubstituenten dagegen eine quasi-äquatoriale Anordnung ein.

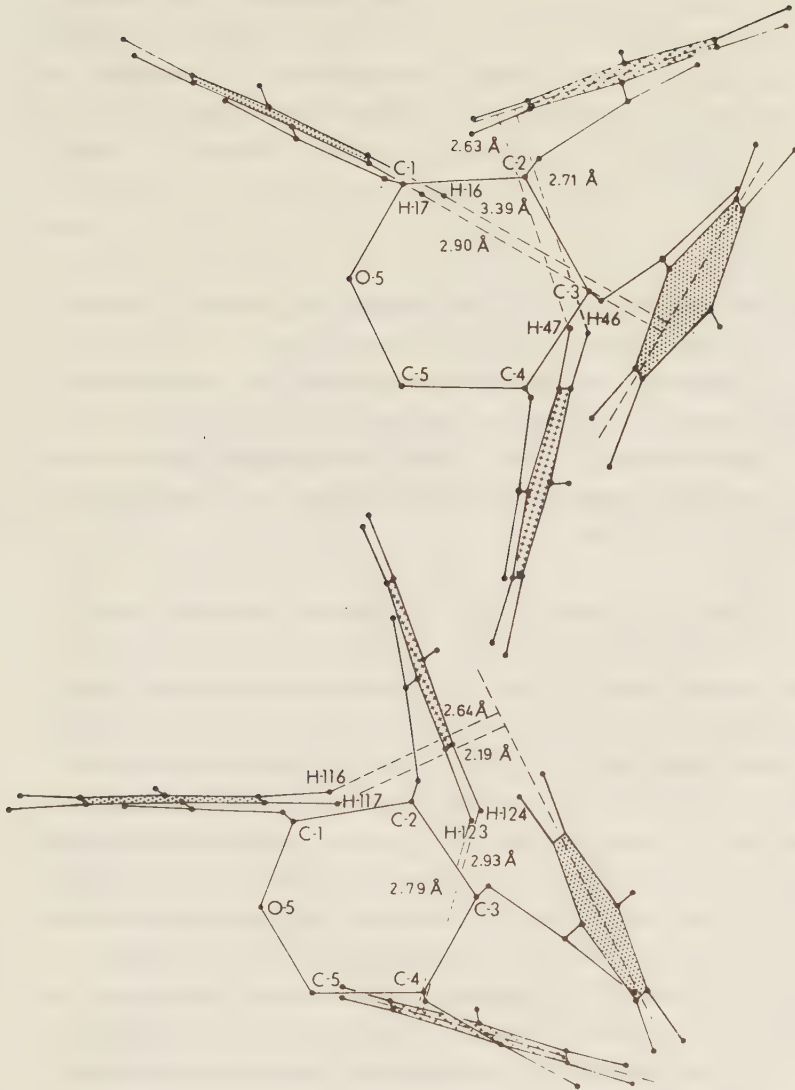
Bei den Xylopyranosen wurde für den anomeren Effekt von Halogenen die Abschätzung $Br > Cl \sim F > OBz \sim OAc$ (9,44) gemacht. Innerhalb der Fehlergrenzen sprechen die Gleichgewichte für diese Reihenfolge. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß Wolfe (44) den anomeren Effekt mit $Cl > F$, Jeffrey (78) dagegen mit $F > Cl$ annehmen. Da der anomere Effekt des Chloratoms in den Halogenbenzoylpyranosen offensichtlich zur Stabilisation einer 1C_4 -Form nicht mehr groß genug ist, sollte man für die Fluorverbindung IV und die Tetrabenzoylverbindung V die 4C_1 -Konformation erwarten, die aber weder in Lösung noch im Kristall dominiert.

4.1. 1.3-diaxiale Wechselwirkungen

Zur Betrachtung dieser Frage wurden die Benzoylverbindungen hinsichtlich ihrer erkennbaren 1.3-diaxialen Wechselwirkungen untersucht. Der interatomare Abstand zwischen den gegenüberstehenden Sauerstoffatomen O20 und O40 ist relativ kurz und kommt dem doppelten Van-der-Walls-Radius des Sauerstoffs von $2,8 \text{ \AA}$ nahe. In der Bromverbindung be-



Figur 4.1: Stellung der Phenylgruppen in Tri-O-benzoyl-
 β -D-xylopyranosylfluorid (IV)
 Molekül 1 oben, Molekül 2 unten



Figur 4.2 : Stellung der Phenylgruppen in Tetra-O-benzoyl-
 β -D-xylopyranose (V), Molekül 1 oben, Molekül
 2 unten

trägt er $2,81 \text{ \AA}$, in Struktur IV $3,1 \text{ \AA}$ und in Struktur V $2,87 \text{ \AA}$. Diese Abstände können nur realisiert werden, wenn eine Abflachung des Pyranosylringes eintritt, da in einer idealen Sesselform geometrisch nur ein 1.3-diaxialer Abstand von $2,5 \text{ \AA}$ zu erwarten ist. Die Ringverzerrung ist deutlich an den Torsionswinkeln der Pyranoseringe (Tabelle 4.1) zu erkennen. Die Bromxylopyranose weist Torsionswinkel von $37,2^\circ - 59,5^\circ$ auf. Bei den Strukturen I, II und III, wo keine Paare diaxialer Sauerstoffatome vorliegen, sind normale Diederwinkel zu beobachten. (Die theoretischen Werte für einen Pyranosessesel liegen nach Berman und Kim (71) zwischen $55,8^\circ$ und $61,7^\circ$.) Zusammen mit der Abflachung des Ringes findet eine Aufweitung der Bindungswinkel statt, wodurch zusätzlich ein größerer synaxialer Abstand erreicht wird. Die Innenwinkel am C2 und C3 (Tabelle 4.2) sind in den 1C_4 -Formen größer als die entsprechenden Winkel in den 4C_1 -Sesseln, da dort keine 1.3-diaxialen Kontakte vorliegen.

Um die Stellung der Phenylgruppen zueinander wiederzugeben, wurde jeweils eine Ebene durch den Pyranosering gelegt und die Phenylringe auf die Ebene projiziert. Es stellte sich heraus, daß die Strukturen IV und V im Gegensatz zur Brombenzoylverbindung eine charakteristische Anordnung der Phenylgruppen aufweisen. In Figur 4.1 ist die Projektion von beiden Molekülen der Struktur IV, in Figur 4.2 diejenige der Struktur V dargestellt. Man beachte, daß sich jeweils die Substituenten der Ringatome C1 und C3 sowie C2 und C4 paarweise oberhalb oder unterhalb der Zeichenebene gegenüberstehen. Es ist erkennbar, daß in dem einen Molekül die innere Kante von 4-OBz auf die Mitte des Phenylringes von 2-OBz, im anderen Molekül dagegen die Kante von 2-OBz auf die Mitte des Phenylringes von 4-OBz gerichtet ist. Es gibt nur diese zwei Einstellmöglichkeiten. Beide gleich wahrscheinlichen Anordnungen sind nun in beiden Molekülen im Verhältnis 1:1 verwirklicht.

Die bisher nicht diskutierten Gruppen 1-OBz und 3-OBz der Struktur V in Figur 4.2 verhalten sich prinzipiell auch ähnlich. Es ist nur zu berücksichtigen, daß die Stellung von 1-OBz durch den exo-anomeren Effekt vorfixiert ist. Mit hinreichender Übereinstimmung ist die 3-OBz-Gruppe so eingestellt, daß die ortho- und meta-Wasserstoffatome des Phenylringes von 1-OBz auf die Mitte des Phenylringes von 3-OBz weisen.

Die charakteristische Anordnung der Phenylringe zueinander läßt besondere Richtungskräfte vermuten. Die Abstände der ortho- und meta-Wasserstoffatome von der Ebene des gegenüberliegenden Phenylringes sind in Figur 4.1 und 4.2 eingezeichnet worden. Da diese Werte teilweise recht kurz erschienen, wurde auch ein kurzer Abstand der ortho-Wasserstoffatome zur gegenüberstehenden Phenylringmitte angenommen und berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt. Für Verbindung IV betragen die Werte 3,77 und 3,98 Å, bei Verbindung V sind Abstände von 3,20 bis 3,28 Å zu finden. Eine Ausnahme bildet hier allerdings H117 ... Ring 130 mit 3,91 Å. Wie bereits oben erwähnt, ist die Ausrichtung des H117 auf die Ringmitte 130 durch den exo-anomeren Effekt blockiert, so daß hier ein größerer Abstand vorliegen muß. Nimmt man die Dicke des Benzolringes mit 3,7 Å an (33), so ergibt sich aus dem halben Betrag dieses Wertes (1,85 Å) und dem Van-der-Waals-Radius der Wasserstoffatome mit 1,2 Å eine Summe von 3,05 Å. Die oben gefundenen Werte liegen besonders für Verbindung V im Bereich enger Kontakte, wobei allerdings die Problematik des Benzolmoleküls zu berücksichtigen ist. Über die Art der gefundenen Richtungskräfte lassen sich vorerst keine Aussagen treffen. Da aber die Strukturen IV und V wegen ihres geringen anomeren Effektes in der 4C_1 -Sesselrichtung der Phenylringe zu finden ist, könnte man ihre 1C_4 -Konformation vielleicht mit einer Verringerung der 1.3-diaxialen Abstoßungskräfte erklären. Hierbei ist noch offen, ob diese Verringerung im Bereich der sterischen oder polaren Wechselwirkungen erfolgt.

4.2. Der anomere Effekt

Wie bereits zu Anfang dieses Kapitels erwähnt, ist bei Xylopyranosen der anomere Effekt in der Reihenfolge $\text{Br} > \text{Cl} \sim \text{F} > \text{OBz} \sim \text{OAc}$ abzuschätzen. Eine Überprüfung ist hier nicht möglich, doch könnte der mit dem anomeren Effekt verknüpfte Back-Donation-Term ein Maß für die Größe des anomeren Effektes sein. Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen O_{Ring} , C1 und dem anomeren Substituenten X führt zu einer Polarisierung der O_{Ring} -C1- und C-X-Bindungen in Richtung auf das elektronegativeres Atom X. Durch eine Back-Donation eines freien p-Elektronenpaares am Sauerstoff zum axialen antibindenden Orbital der C1-X-Bindung findet eine Verkürzung der O_{Ring} -C1-Bindung und eine Aufweitung der C1-X-Bindung statt. In Tabelle 4.3 sind die Bindungslängen im anomeren Teil der verschiedenen substituierten Xylopyranosen zusammengestellt. Die Aufweitung der axialen C1-X-Bindung läßt sich am besten durch einen Vergleich mit einer äquatorialen C1-X-Bindung bestimmen. Für den C1-Br-Abstand fehlt ein passender Vergleichswert. In monosubstituierten Alkylbromiden findet man eine C-Br-Bindungslänge von 1,93 Å (14) in trisubstituierten Alkylbromiden (wie Brommalonaldehyd (11)) 1,87 Å. Man könnte so einen mittleren C1-Br-Abstand von 1,90 Å veranschlagen. Es ergeben sich dann für die Halogenbindungen folgende Differenzen:

Br:	$2,003 - 1,90 \text{ Å} = 0,103 \text{ Å}$
Cl:	$1,859 - 1,754 \text{ Å} = 0,105 \text{ Å}$
F:	$1,389 - 1,367 \text{ Å} = 0,022 \text{ Å}$
	$1,396 - 1,367 \text{ Å} = 0,029 \text{ Å}$

Die durch Back-Donation bedingte Bindungsaufweitung würde somit dem Fluor einen geringeren anomeren Effekt zuordnen als dem Chlor und Brom, die sich ähnlich verhalten sollten. Für anomere OBz- und OAc-Substituenten ist dagegen keine axiale C1-X-Bindungsaufweitung zu erwarten, da das C1 durch zwei gleichartige Sauerstoffatome substituiert ist und daher

die Richtung einer Back-Donation-Elektronendelokalisation nicht festgelegt ist. Die Abstände C1-OBz und C1-OAc sind gegenüber den gleichartigen im Molekül vorhandenen C_{Ring}-O-Abständen sogar geringfügig verkürzt. Anstelle einer Back-Donation könnte hier von einer "no-bond-double-bond-Resonanz" (43, s. Kapitel 2.2) gesprochen werden, die für die Verkürzung beider C-O-Bindungen verantwortlich ist. Diese zuletzt genannte Abstandsänderung steht in keinem Zusammenhang mit dem anomeren Effekt, sondern ist auch bei äquatorialen anomeren Substituenten zu finden.

Allen Xylopyranosen ist eine C1-O5-Bindungslängenverkürzung gemeinsam. Betrachtet man den C5-O5-Abstand als Normalwert, dann ist bei den Halogenpyranosen mit axialem C1-Substituenten die Differenz zwischen beiden Bindungslängen besonders groß. Wie aus Tabelle 4.3 ersichtlich, steigen die Werte vom axialen Substituenten Brom mit 0,50 Å über Chlor mit 0,69 Å zum Fluor mit 0,078 Å an und liegen deutlich über den Abstands-Differenzen für äquatoriale Halogenatome. Hier verhalten sich Verkürzung der C1-O5-Bindung und Aufweitung der C1-X-Bindung in bezug auf die Art der Halogensubstituenten genau umgekehrt zueinander. Man könnte geneigt sein, die Verkürzung mit der vom Brom zum Fluor steigenden Elektronegativität zu erklären. Betrachtet man die Bindungsverkürzungen als Maß für den anomeren Effekt, so ergäbe sich eine Reihenfolge $F > Cl > Br$. Die experimentellen Daten über die anomeren Effekte in Lösung sprechen eher dafür, daß im Rahmen der Fehlergrenzen die anomeren Effekte der drei Halogenide recht ähnlich sind. In den OBz- und OAc-Verbindungen der Tabelle 4.3 fällt besonders auf, daß der Anteil der C1-O5-Bindung an der "no-bond-double-bond-Resonanz" größer ist als derjenige der C1-X-Bindung. Es ergibt sich dadurch eine Differenz zwischen dem C1-O5- und dem C5-O5-Abstand von etwa 0,05 Å. Da diese Differenz weder durch den anomeren Effekt noch durch einen Back-Donation-Term gedeutet werden kann, soll sie in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert werden.

Tabelle 4.3 : Bindungslängen ($\text{\AA}$) im anomeren Teil substituierter Xylopyranosen

Verbindung	Substituent am C1 äquatorial	Substituent am C1 axial	C1-R1	I:C1-O5	II:O5-C5	Bindungs- differenz II - I
2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylbromid	H	Br	2,003	1,37	1,42	0,05
2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylchlorid	H	Cl	1,859	1,383	1,452	0,069
2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylchlorid	Cl	H	1,754	1,414	1,424	0,010
2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid	H	F	1,389 1,396	1,362 1,347	1,450 1,451	0,078 0,104
2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid	F	H	1,367	1,404	1,428	0,014
1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose	H	OBz	1,437 1,427	1,413 1,397	1,427 1,438	0,014 0,041
1,3,4-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-fluor- α -D-xylopyranose	H	OAc	1,438	1,398	1,440	0,042

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Röntgenstrukturanalyse von substituierten Xylopyranosen. Da die Konformation dieser Verbindungen im wesentlichen von zwei verschiedenen Effekten abhing, wurde eine theoretische Abhandlung der konformationsbestimmenden Wechselwirkungen an den Anfang dieser Arbeit gestellt.

Die Lösung des Phasenproblems gelang an allen Verbindungen mit Hilfe der "direkten Methoden". Die Verfeinerung der ermittelten Strukturvor schläge führte zu R-Werten zwischen 3,4 % und 4,4 % mit Standardabweichungen für die Bindungslängen zwischen den Nichtwasserstoffatomen in einem Bereich von 0,004 Å und 0,008 Å. Dabei brachte jede einzelne Strukturaufklärung eine Besonderheit mit sich. Die unbekannte chemische Konfiguration von Verbindung I erwies sich überraschenderweise als eine 2-Fluor- α -D-Xylopyranose, für dessen Synthese bisher noch kein einfacher Reaktionsweg angegeben werden konnte. Verbindung II liegt im Kristall in der inversen 4C_1 -Sesselform vor, obwohl sie in Lösung die all-axiale 1C_4 -Form bevorzugt. Einen Grenzfall bildet Struktur III, da sie in keiner der beiden üblichen Sesselformen, sondern in einer ungewöhnlichen Twist-Boot-Form kristallisiert. Besondere Aufmerksamkeit erforderte das Pseudosymmetriezentrum und das damit verbundene Symmetrieproblem von Struktur IV. Es konnte gezeigt werden, daß trotz eines zentrosymmetrischen Zusammenhangs der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit die azentrische Raumgruppe P1 vorliegt. Die Verfeinerung der Struktur in P1 führte zu einem eindeutigen und chemisch sinnvollen Ergebnis.

Da die Erfolgsaussichten der direkten Methoden mit steigender Atomzahl abnehmen, erschien eine Strukturaufklärung von Verbindung V mit 84 "Schweratomen" fraglich. Dennoch konnte das Phasenproblem ohne größere Schwierigkeiten von MULTAN gelöst werden. Sowohl Struktur IV als auch V kristallisieren in der 1C_4 -Konformation.

Obwohl für alle Substanzen in Lösung die vom anomeren Effekt bevorzugte 1C_4 -Sesselform dominiert, zeigte sich, daß nur bei den Tri-O-benzoylverbindungen im Kristall der anomere Effekt, bei den Tri-O-acetylverbindungen dagegen die syndiaxialen Wechselwirkungen der Acetylgruppen konformationsbestimmend sind und zur inversen 4C_1 -Form tendieren. Demnach sind Verhältnisse in Lösung nicht allgemeingültig auf den Kristall übertragbar. Der anomere Effekt ändert sich bekanntlich mit der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, also sicher auch beim Übergang in den kristallinen Zustand. Aus der Aufweitung der C1-R1-Bindung durch Back-Donation konnte eine Abschätzung des anomeren Effektes gemacht werden. Die destabilisierende Wechselwirkung der 1.3-diaxialen Benzoylgruppen ließ sich aus der Verformung der Pyranosessel nachweisen.

Tabelle A1 : Atomparameter und Temperaturfaktoren von 1,3,4-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-fluor-

α -D-xylopyranose

Anisotroper Temperaturfaktor : $\exp (-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + U_{22}k^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{12}hka^2b^2 + 2U_{13}hla^2b^2 + 2U_{23}klb^2c^2))$

Isotroper Temperaturfaktor : $\exp (-2\pi^2U(2\sin^2\theta/\lambda)^2)$

Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
C (1)	-0,0025(3)	0,3392(9)	0,7345(4)	4,2(2)	6,7(4)	5,7(2)	0,3(2)	1,5(2)	-0,4(2)
O(11)	-0,0678(2)	0,1235(6)	0,7102(3)	3,7(1)	6,0(2)	6,2(2)	0,6(2)	1,8(1)	0,3(2)
C(11)	-0,1799(3)	0,144(1)	0,7038(4)	4,4(2)	6,7(3)	5,2(2)	0,5(2)	1,9(2)	1,3(2)
O(12)	-0,2206(3)	0,3258(7)	0,7299(3)	5,5(2)	7,3(3)	9,7(2)	1,1(2)	3,5(2)	-0,2(2)
C(12)	-0,2415(4)	-0,080(1)	0,6596(5)	5,7(2)	7,5(4)	7,4(3)	-0,5(3)	2,8(2)	0,8(2)
C (2)	0,0952(3)	0,3066(9)	0,6688(4)	4,1(2)	5,3(3)	4,7(2)	-0,3(2)	0,8(2)	-0,4(2)
F (2)	0,0513 (2)	0,2418(-)	0,5294(2)	6,7(1)	10,1(3)	6,2(1)	0,4(2)	1,3(1)	0,5(2)
C (3)	0,1783(3)	0,1200(9)	0,7410(3)	3,7(2)	5,3(3)	4,4(3)	-0,5(2)	1,3(1)	-0,3(2)
O(31)	0,2763(2)	0,1257(6)	0,688(2)	3,5(1)	5,4(1)	5,5(1)	-0,3(1)	1,4(1)	-0,5(1)
C(31)	0,3011(3)	-0,071(1)	0,6289(4)	5,6(2)	6,2(3)	5,8(2)	-0,2(3)	2,3(2)	-1,0(2)
O(32)	0,2441(4)	-0,2426(9)	0,6113(5)	15,7(4)	7,8(5)	18,8(4)	-5,1(3)	13,1(4)	-6,3(3)
C (4)	0,2178(3)	0,1880(9)	0,8905(4)	4,3(2)	7,0(4)	4,5(2)	0,4(2)	0,6(2)	-0,5(2)
O(41)	0,2900(2)	-0,0039(6)	0,9579(3)	5,6(2)	6,6(3)	5,0(1)	0,3(2)	0,4(1)	0,1(4)
C(41)	0,3733(4)	0,058(1)	1,0706(4)	4,7(2)	8,3(4)	4,6(2)	0,2(2)	1,0(2)	0,9(3)
O(42)	0,3855(3)	0,2535(9)	1,1136(3)	7,2(2)	9,0(3)	6,8(2)	0,4(2)	-1,1(2)	2,1(2)
C(42)	0,4428(4)	-0,153(1)	1,1282(5)	6,1(3)	10,4(5)	7,5(3)	1,5(3)	0,9(2)	2,1(3)
C (5)	0,1151(3)	0,206(1)	0,9472(4)	5,5(2)	12,2(2)	4,8(2)	1,5(3)	1,4(3)	-0,6(3)
O (6)	0,0384(2)	0,3838(7)	0,8753(3)	5,7(2)	9,8(3)	6,1(2)	1,3(2)	1,9(1)	-2,7(2)

Fortsetzung Tabelle A1:

Atom	x	y	z	$U \cdot 10^2$
H (1)	-0,044 (3)	0,496 (8)	0,686 (3)	5 (1)
H (2)	0,141 (2)	0,462 (8)	0,682 (3)	4 (1)
H (3)	0,140 (3)	-0,052 (8)	0,736 (3)	5 (1)
H (4)	0,267 (3)	0,351 (8)	0,896 (4)	6 (1)
H(51)	0,069 (3)	0,03 (1)	0,939 (4)	8 (1)
H(52)	0,144 (4)	0,33 (1)	1,059 (4)	11 (2)
H(11)	-0,247 (8)	-0,10 (2)	0,561 (9)	4 (2)
H(12)	-0,213 (7)	-0,19 (2)	0,715 (8)	5 (2)
H(13)	-0,335 (6)	-0,05 (2)	0,658 (9)	5 (2)
H(14)	-0,296 (8)	-0,11 (2)	0,734 (8)	14 (3)
H(15)	-0,23 (1)	-0,03 (3)	0,55 (1)	11 (4)
H(16)	-0,20 (5)	-0,20 (2)	0,642 (8)	7 (2)
H(31)	0,399 (7)	0,08 (2)	0,537 (9)	3 (2)
H(32)	0,47 (1)	-0,09 (3)	0,65 (2)	2 (5)
H(33)	0,421 (8)	-0,24 (2)	0,57 (1)	8 (3)
H(34)	0,48 (1)	-0,21 (3)	0,65 (2)	20 (6)
H(35)	0,388 (6)	-0,10 (2)	0,495 (7)	4 (2)
H(36)	0,434 (7)	0,11 (2)	0,600 (9)	1 (2)
H(41)	0,517 (7)	-0,08 (2)	1,21 (1)	5 (2)
H(42)	0,410 (9)	-0,28 (3)	1,16 (1)	6 (2)
H(43)	0,48 (2)	-0,27 (4)	1,07 (2)	22 (7)
H(44)	0,499 (7)	-0,10 (2)	1,12 (1)	11 (3)
H(45)	0,44 (1)	-0,17 (4)	1,24 (2)	19 (8)
H(46)	0,421 (8)	-0,32 (2)	1,04 (1)	6 (3)

Tabelle A2: Beobachtete und berechnete Strukturaktoren
von
1,3,4-Tri-O-acetyl-2-Desoxy-2-Fluor- α -D-Xylopyranose

BLATT 1

-14,0.L				7	100	-100	500	7	14	-16	500	7	163	159	92A
				8	55	49	0	8	11	14	0	8	271	-255	920
1	22	25	0	9	3A	-41	500					9	214	-212	23
2	6*	-4	500	10	10	-11	500	9,0.L				5	2A	-30	3A
3	29	29	0	11	30	32	0					6	84	81	145
4	21	27	0	12	10	-5	500	0	100	-104	500	7	11A	-124	933
5	6*	4	0					1	13	15	0	8	120	122	27
6	33	-30	500	-2,0.L				2	11	6	0	9	72	74	922
7	27	23	0					3	54	-55	500	10	19	-20	919
-13,0.L				1	23	-21	500	4	39	-37	500	11	23	24	825
				2	372	-361	500	5	26	23	0	12	33	37	769
				3	781	-79A	500	6	44	-41	500				
1	14	-17	500	4	8*	15	0	7	6*	-9	500	-5,1.L			
2	1A	-16	500	5	52	-53	500	10,0.L				1	149	-14A	824
3	35	35	0	6	6A	70	0					2	13A	129	29
4	11	10	0	7	83	82	0	0	49	46	0	3	266	-25A	5
5	16	-18	500	8	13A	139	0	1	15	16	0	4	153	-135	794
6	22	-22	500	9	32	-3A	500	2	39	44	0	5	30	-36	889
7	31	30	0	10	13	-11	500	3	112	116	0	6	66	69	60
8	6*	-2	500	11	29	27	0	4	7*	6	0	7	11A	-115	967
9	6*	-12	500	12	6*	7	0	5	7*	5	0	8	49	55	216
-12,0.L				-1,0.L				6	34	-33	500	9	100	102	38
1	111	-117	500	1	337	-336	500	11,0.L				10	47	-50	188
2	43	-44	500	2	120	-113	500					11	20	21	204
3	94	97	0	3	23A	-23A	500	0	21	23	0	12	20	20	982
4	49	-47	500	4	295	29A	0	1	64	63	0	-4,1.L			
5	24	19	0	5	237	-236	500	2	72	-6A	500				
6	16	22	0	6	71	-6A	500	3	65	6A	0	1	6A	54	871
7	7*	-2	500	7	26	16	0	4	59	61	0	2	345	332	960
8	11	-10	500	8	7*	-0	500	5	27	-31	500	3	297	-27A	18A
9	6*	-3	500	9	46	-54	500	12,0.L				4	17A	167	797
10	6*	2	0	10	41	-44	500					5	33	-33	64
-11,0.L				11	7*	3	0	0	39	-40	500	6	182	-184	136
				12	9	-7	500	1	12	-14	500	7	50	-52	969
				0,0.L				2	6A	-71	500	8	106	-10A	805
1	33	-34	500					3	12	-11	500	9	43	39	186
2	57	-59	500	1	6*	-6	500	4	57	61	0	10	7*	3	892
3	60	58	0	2	232	-227	500					11	12	-13	767
4	20	-19	500	3	419	414	0	13,0.L				12	2A	26	22A
5	14	-19	500	4	117	-112	500					-3,1.L			
6	19	21	0	5	458	-451	500	0	11	12	0				
7	40	-36	500	6	93	-79	500	1	15	1A	0	1	224	-219	897
8	51	-52	500	7	85	79	0	2	13	-15	500	2	89	81	927
9	14	-15	500	8	7*	12	0	3	6*	-10	500	3	79	-81	892
10	25	-25	500	9	19	-19	500					4	148	-141	914
-10,0.L				10	7*	-13	500	14,0.L				5	67	67	790
				11	17	-1A	500					6	72	-6A	109
1	29	29	0	12	25	-25	500	0	13	11	0	7	12	-14	67
2	91	-91	500	1,0.L				1	10	-10	500	8	14	7	127
3	26	-27	500									9	11	-11	750

1,3,4-TRI-O-ACETYL-2-DESOXY-2-FLUOR- α -D-XYLOPYRANOSE

BLATT 3

1	333	326	0	9	41	38	0	7	26	-23	189	4	205	192	984
2	204	-203	500	10	11	14	0	8	23	25	761	5	235	225	975
3	197	-197	500					9	7*	-5	969	6	161	-155	71
4	498	509	0		5,0, L			10	33	34	803	7	59	52	910
5	109	101	0					11	31	-30	118	8	8*	-9	939
6	47	56	0	0	137	130	0					9	31	-34	106
7	89	87	0	1	37	44	0		-9,1, L			10	7*	-11	878
8	101	105	0	2	14	-18	500					11	19	19	942
9	78	-81	500	3	22	31	0	1	95	93	198				
10	43	-46	500	4	57	-56	500	2	110	112	943		2,1, L		
11	14	15	0	5	60	-65	500	3	90	86	809				
12	12	-16	500	6	154	-148	500	4	24	25	53	0	394	-414	195
				7	80	80	0	5	108	-108	815	1	356	362	185
				8	29	29	0	6	61	62	872	2	247	-256	15
				9	7*	6	0	7	39	-38	976	3	197	196	986
				10	23	27	0	8	89	-92	773	4	236	-231	811
1	6*	5	0					9	16	14	57	5	54	-58	10
2	181	-181	500		6,0, L			10	29	31	823	6	42	-35	80
3	591	-597	500					11	22	-22	962	7	72	71	21
4	51	56	0	0	268	-269	500					8	47	-47	835
5	47	-47	500	1	123	-123	500		-8,1, L			9	55	54	139
6	164	-162	500	2	44	42	0	1	178	-174	856	10	24	24	65
7	81	87	0	3	7*	0	0	2	48	-47	117	11	17	20	194
8	142	150	0	4	141	-140	500	3	158	-159	167				
9	20	18	0	5	7*	5	0	4	72	68	105		3,1, L		
10	16	12	0	6	97	-99	500	5	69	-69	850	0	272	-269	83
11	7*	-1	500	7	47	-46	500	6	58	59	950	1	61	-57	56
12	43	44	0	8	7*	-1	500	7	63	66	992	2	326	-330	886
				9	6*	-3	500	8	74	75	198	3	139	135	782
								9	17	-14	972	4	102	-96	95
					7,0, L			10	39	43	801	5	85	84	216
1	420	-421	500					11	28	-26	900	6	84	-80	226
2	301	-292	500	0	33	-36	500					7	107	108	884
3	93	-98	500	1	57	52	0		-7,1, L			8	13	-16	137
4	145	-138	500	2	128	126	0	1	130	-120	997	9	7*	8	4
5	42	36	0	3	100	101	0	2	99	95	72	10	22	23	884
6	86	84	0	4	25	-33	500	3	151	-145	152	11	12	10	799
7	61	-64	500	5	71	76	0	4	77	77	871				
8	106	109	0	6	7*	-9	500	5	85	84	835		4,1, L		
9	45	-46	500	7	34	-34	500	6	98	101	754	0	234	-246	53
10	7*	-9	500	8	29	-28	500	7	25	29	131	1	225	232	13
11	15	-14	500	9	14	12	0	8	89	92	911	2	195	188	141
12	15	9	0					9	31	-29	60	3	69	72	120
					8,0, L			10	28	28	192	4	78	-77	237
				0	53	-55	500	11	15	-15	194	5	81	84	114
1	156	149	0	1	171	176	0	12	6*	-7	916	6	152	-159	997
2	464	471	0	2	20	-30	500					7	126	-126	154
3	44	39	0	3	7*	5	0		-6,1, L			8	16	17	920
4	111	115	0	4	27	-30	500					9	13	-10	57
5	90	-99	500	5	43	42	0	1	127	121	166	10	10	7	881
6	41	43	0	6	21	-21	500								

1,3,4-TRI-O-ACETYL-2-DESOXY-2-FLUOR- α -D-XYLOPYRANOSE

BLATT 4

5.1.L			4	110	110	766	3	224	-220	907	2	34	-33	759		
			5	112	113	232	4	79	-77	981	3	51	-50	852		
0	63	53	847	6	84	85	981	5	164	162	233	4	7*	-6	969	
1	129	133	80	7	90	-90	224	6	84	-90	775	5	52	51	827	
2	94	-95	870	8	25	25	120	7	84	89	794	6	22	-23	240	
3	62	-55	910	9	41	46	171	8	32	31	895	7	44	42	996	
4	126	-123	810	10	7*	-2	872	9	7*	-10	77	8	27	-27	175	
5	80	80	109	11	20	23	868	10	30	-31	246	9	22	21	788	
6	94	-85	908					11	17	-12	89					
7	57	-56	878	-8.2.L						3.2.L			-9.3.L			
8	27	29	69													
9	19	17	250	1	116	-116	901				1	131	-134	140		
10	20	-25	998	2	187	180	246	0	142	136	901	2	48	-47	833	
			3	124	-122	0		1	331	335	810	3	169	165	167	
6.1.L			4	121	122	753	2	167	165	180	4	118	-120	48		
0	149	-146	167	5	50	-54	822	3	184	187	87	5	24	23	921	
1	78	-74	974	6	17	-13	772	4	150	-152	157	6	93	94	167	
2	119	-129	41	7	105	-109	239	5	78	-78	954	7	7*	-10	828	
3	153	152	967	8	46	-44	951	6	120	-124	825	8	44	-46	231	
4	70	74	91	9	51	52	158	7	100	-101	45	9	10	-4	231	
5	64	58	43	10	22	-22	74	8	46	-47	159	10	26	-26	811	
6	52	54	826	11	14	10	946	9	52	-49	887					
7	36	-33	45	-7.2.L						10	18	14	945	-8.3.L		
8	37	-37	968							4.2.L			1	94	-96	235
9	25	-23	50	1	71	-72	986				2	68	-66	984		
7.1.L			2	82	80	935	0	149	-143	223	3	118	118	170		
0	64	63	921	3	51	-49	752	1	238	239	792	4	60	-61	12	
1	72	77	866	4	105	-100	870	2	107	103	933	5	74	-74	50	
2	19	13	763	5	65	61	868	3	55	47	34	6	107	110	189	
3	94	88	934	6	79	-79	964	4	50	-49	244	7	17	12	945	
4	53	-47	68	7	21	22	220	5	37	-34	881	8	45	-43	167	
5	49	-52	26	8	30	30	753	6	127	127	104	9	27	25	60	
6	47	42	862	9	24	-20	752	7	57	-54	804	10	16	-15	814	
7	45	-41	218	10	7*	9	64	8	27	25	883					
8	16	-15	850	11	14	14	100	9	15	17	920	-7.3.L				
			-6.2.L						10	20	-22	787				
8.1.L			1	39	-34	824	5.2.L			1	87	85	902			
0	97	-97	865	2	59	-59	752	0	148	-143	84	2	36	-34	213	
1	65	-66	963	3	106	105	65	1	137	-136	934	3	96	-96	165	
2	18	18	840	4	53	-49	918	2	81	80	17	4	14	15	946	
3	51	52	239	5	32	32	23	3	17	-16	65	5	8*	-6	84	
4	68	-69	823	6	78	78	827	4	42	41	982	6	54	-53	14	
5	70	67	184	7	29	32	223	5	42	49	980	7	66	65	9	
6	62	58	32	8	41	-38	780	6	66	64	3	8	18	-16	74	
7	17	-14	133	9	31	29	860	7	22	-24	99	9	7*	5	985	
8	6*	3	775	10	22	-19	892	8	7*	-9	115	10	12	-15	221	
			11	18	19	60	9	10	-7	34	-6.3.L					
9.1.L			-5.2.L			6.2.L						1	57	54	37	
												2	7*	3	78	
												3	7*	6	31	

1,3,4-TRI-O-ACETYL-2-DESOXY-2-FLUOR- α -D-XYLOPYRANOSE

BLATT 5

0	75	-73	120	1	45	-46	40	0	74	77	11	4	62	-61	909
1	83	84	236	2	151	-152	858	1	67	68	773	5	76	74	57
2	99	100	877	3	76	70	937	2	38	37	828	6	32	-34	77
3	62	66	885	4	131	-124	179	3	76	-74	77	7	20	-18	48
4	61	59	172	5	68	-63	778	4	55	-56	170	8	20	20	219
5	7*	5	875	6	20	-12	895	5	67	-68	938	9	7*	-9	96
6	19	16	881	7	106	-105	215	6	31	-35	785	10	23	-23	50
7	40	-37	966	8	113	-113	931	7	44	-44	104	11	15	-16	995
				9	39	41	167	8	21	18	865				
	10.1.L			10	13	-12	87	9	24	25	228		-5.3.L		
				11	19	18	220								
				12	26	30	61		7.2.L			1	49	50	888
0	28	29	887									2	22	-24	963
1	45	-43	242					0	104	112	944	3	104	99	124
2	59	-60	117		-4.2.L			1	80	81	759	4	104	-107	971
3	67	-66	169					2	15	14	975	5	37	39	792
4	39	37	2	1	245	238	82	3	23	-15	768	6	57	56	141
5	7*	3	871	2	141	-138	807	4	55	57	939	7	32	-34	823
6	20	14	904	3	13	-13	19	5	42	-41	797	8	32	30	772
				4	56	-61	979	6	58	60	136	9	47	49	21
	11.1.L			5	10	8	892	7	28	30	866	10	15	-18	792
				6	24	-23	942	8	24	23	834	11	20	-18	995
0	83	-88	852	7	93	-93	245		8.2.L				-4.3.L		
1	12	-11	209	8	60	-64	80	0	62	-66	170	1	171	170	877
2	43	-46	999	9	89	88	237	1	37	39	212	2	50	-56	148
3	80	-79	829	10	38	-35	876	2	36	37	112	3	13	8	120
4	46	49	975	11	21	-27	114	3	84	91	809	4	75	-76	103
5	23	24	922	12	29	-29	826	4	59	66	896	5	42	41	774
								5	32	-31	831	6	38	39	68
	12.1.L				-3.2.L			6	27	21	77	7	39	37	36
0	28	-32	903	1	290	287	212	7	12	-5	908	8	71	69	789
1	28	27	951	2	105	90	791		9.2.L			9	32	-31	223
2	27	26	858	3	81	85	822	0	133	-135	178	10	41	40	193
3	61	-62	975	4	198	190	198	1	92	-93	869	11	31	-32	998
4	17	-18	788	5	176	172	980	2	28	31	184		-3.3.L		
				6	61	58	777	3	97	-101	119	1	134	136	16
	13.1.L			7	93	94	976	4	28	-26	208	2	155	144	115
0	31	-30	217	8	66	-63	174	5	39	-39	867	3	123	-118	134
1	7*	-14	152	9	14	-17	195	6	10	-5	64	4	29	29	856
2	19	19	897	10	47	-47	913		10.2.L			5	38	36	249
				11	22	-23	88	0	11	14	881	6	59	-56	943
	14.1.L			12	23	-26	936	1	59	-64	815	7	21	-22	122
					-2.2.L			2	25	28	171	8	30	30	948
0	6*	10	120	1	98	101	930	3	32	-32	87	9	45	-43	207
				2	125	-118	972	4	15	6	101	10	31	29	870
	-14.2.L			3	196	190	987	5	17	19	989	11	16	19	893
1	6*	8	19	4	141	-149	852	6	6*	-2	147		-2.3.L		
2	11	10	14	5	31	38	33					1	47	54	941
3	17	17	55	6	129	-130	165								
4	26	25	761	7	61	63	979								
5	20	-19	203	8	15	-9	187								
				9	53	54	811								

-13.2.1	10	52	50	44
	11	37	43	187

1	32	30	214				
2	29	26	197				
3	29	27	751				
4	28	26	885	1	236	232	841
5	24	-22	105	2	216	-220	10
6	41	37	883	3	142	141	227
7	24	-19	899	4	131	-134	35

1	21	24	753	8	19	-24	983
2	7*	-2	500	9	42	42	764
3	29	-25	6	10	16	14	27
4	18	13	980	11	17	-14	890

7	2A	28	207				
8	7*	5	128	0	270	-273	54
9	14	16	922	1	82	91	65

				4	169	167	229
1	28	29	789	5	178	176	902
2	66	62	908	6	21	14	908
3	90	-87	802	7	26	-24	910
4	39	38	905	8	81	-89	167
5	68	-66	225	9	52	-49	109
6	39	-39	899	10	31	-36	825
7	21	-17	819	11	13	-14	981
8	37	-37	236				
9	32	-28	948				

1	40	-37	912	2	18	-20	39
2	84	83	34	3	118	-113	98
3	31	34	845	4	121	-123	847
4	79	79	790	5	50	54	74
5	49	52	871	6	52	47	808
6	32	-31	785	7	16	18	113
7	8*	-6	158	8	80	83	967
8	16	13	888	9	38	37	972
9	36	-40	818	10	28	30	153
10	27	27	124	11	12	14	848

2.2.2.

1	34	-33	886	0	164	-161	168
2	235	-232	756	1	247	-243	155
3	80	79	773	2	177	-182	892

11,2,L	2	128	121	126
	3	70	-68	111
59	60	230	4	69
29	30	987	5	111
33	33	814	6	23
13	-11	972	7	15
23	22	185	8	68

0	7*	-2	54			
1	34	-33	869		-1.3.L	
2	23	26	828			
3	30	-29	115	1	28	31 802

0	25	24	755	5	15	-18	222
1	12	-14	852	6	30	29	794
				7	51	-52	877
		-13.3.L		8	58	61	172
				9	23	-20	883
1	23	-20	56	10	10	-15	965
2	25	24	240	11	16	-18	789

1	23	-20	56	10	10	-20	883
2	25	24	240	11	16	-15	965
3	27	-26	765				
4	6*	-5	813			0.3	L
5	17	17	11				

				0	7*	0	0
	-12.3+L			1	116	111	986
1	17	-8	89	2	72	73	892
2	7*	-11	949	3	100	-99	64
3	7*	5	772	4	49	-45	118
4	16	16	107	5	42	-45	985
5	19	18	78	6	95	-94	71
6	7*	5	880	7	44	-42	936
7	6*	5	979	8	56	-50	983
				9	41	-39	216

						1.3.L
1	32	36	10			
2	55	-55	120	0	38	-39 67
3	31	-33	71	1	99	100 85
4	49	50	98	2	91	91 168
5	11	-8	989	3	118	-121 896
6	32	-30	156	4	21	21 882
7	30	29	71	5	55	-56 785
8	21	-18	882	6	19	17 112

					7	31	-29	51
					8	52	49	4
					9	18	-22	164
1	20	-23	40	10	7*	8	837	

1,3,4-TRI-O-ACETYL-2-DESOXY-2-FLUOR- α -D-XYLOPYRANOSE

BLATT 7

2,3,L				-8,4,L				5 88 90 27				2 56 55 773			
0	31	2A	932	1	53	53	10	6	38	40	746	3	43	40	933
1	127	-119	233	2	67	-67	126	7	16	-18	815	4	21	22	239
2	142	141	870	3	23	-24	759	8	6*	5	914	5	33	-36	967
3	66	62	24	4	A*	15	896	5,4,L				6	14	15	8A
4	95	94	957	5	5A	-58	96	0	37	-38	850	7	19	15	992
5	99	-95	3	6	4A	-52	993	1	8*	7	881	8	22	-21	975
6	122	122	213	7	25	23	201	2	25	-24	125	0,5,L			
7	74	-73	854	8	10	10	43	3	20	-18	762	1	144	-141	925
8	50	-4A	954	9	19	-22	126	4	56	-55	910	2	86	91	802
9	30	30	229	-7,4,L				5	19	19	93	3	75	-75	245
10	10	7	51	1	45	42	132	6	7*	8	973	4	75	-72	909
3,3,L				2	25	-22	225	7	7*	-3	985	5	23	27	774
0	250	253	87	3	4A	49	850	6,4,L				6	24	28	903
1	177	-178	131	4	13	12	777	0	29	-30	500	7	30	28	37
2	134	136	783	5	61	-62	249	1	16	19	933	8	16	-16	66
3	65	58	63	6	16	15	92	2	80	-78	23	1,5,L			
4	48	50	883	7	39	-40	900	3	23	-30	41	0	25	23	203
5	127	-129	139	8	7*	-6	21	4	13	-10	84	1	65	-67	851
6	17	-14	152	9	30	29	216	5	7*	-6	919	2	18	20	8A
7	46	43	188	-6,4,L				6	7*	2	250	3	7A	76	921
8	34	-32	203	1	20	-22	801	7	15	13	44	4	50	-48	920
9	7*	-7	759	2	94	94	82	7,4,L				5	20	21	95
4,3,L				3	64	66	957	0	26	25	765	6	11	15	826
0	163	161	193	4	A*	-9	840	1	30	27	132	7	10	12	250
1	69	-75	936	5	27	-28	845	2	19	26	163	2,5,L			
2	77	-77	213	6	70	70	904	3	39	33	850	0	21	-23	840
3	48	46	113	7	34	-29	73	4	19	20	13	1	77	80	949
4	84	86	915	8	13	-17	971	5	17	19	180	2	36	-36	892
5	84	89	776	9	27	31	967	6	23	-22	19	3	22	-23	852
6	39	38	821	-5,4,L				8,4,L				4	14	-12	180
7	17	-17	797	1	61	-64	932	0	44	45	65	5	14	-12	911
8	21	21	986	2	2A	26	54	1	24	-29	29	6	7*	-7	877
9	28	-30	58	3	27	-24	65	2	44	-41	874	7	6*	3	194
5,3,L				4	29	-29	926	3	25	26	951	3,5,L			
0	35	-36	105	5	36	-35	971	4	23	-22	934	0	55	-55	34
1	7*	6	853	6	64	60	77A	5	9	10	232	1	13	-14	134
2	52	53	102	7	26	31	811	9,4,L				2	30	-32	201
3	73	-70	786	8	28	-31	846	0	31	30	186	3	19	-20	11
4	59	67	84	9	17	-14	208	1	36	-37	120	4	7*	5	227
5	23	-22	902	10	37	37	938	2	53	-55	100	5	34	31	899
6	22	-23	829	-4,4,L				3	27	30	114	6	16	-9	32
7	18	-19	906	1	37	-32	141					7	6*	10	164
8	7*	-13	156	2	54	57	866								
9	13	9	971												

1,3,4-TRI-O-ACETYL-2-DESOXY-2-FLUOR- α -D-XYLOPYRANOSE

BLATT 8

6.3.L	3	13	15 875	10.4.L	4.5.L
	4	41	43 184		
1A	16 A53	5	24 -23 867	0	14 11 197
38	-38 9A2	6	26 -27 121	1	42 42 894
33	-38 218	7	56 -55 816	2	20 22 778
16	-23 966	8	16 19 245	3	15 -16 780
23	29 831	9	37 -35 51		
39	-37 151	10	22 22 904	11.4.L	
16	15 99			0	43 -43 884
23	27 98		-3.4.L	1	13 -12 246
18	-17 185				
		1	30 -30 794		5.5.L
7.3.L		2	74 71 39		
		3	73 71 92	-10.5.L	0
23	21 141	4	26 22 947	1	20 -18 903
63	-63 18	5	22 -22 62	2	6* -6 926
49	47 787	6	44 43 934	3	13 12 858
36	39 874	7	34 -35 976	4	16 13 28
17	18 959	8	7* 4 124		
37	37 764	9	13 15 853	-9.5.L	
11	10 60	10	6* 5 250	1	7* 12 44
24	24 248			2	16 17 234
			-2.4.L	3	7* 1 827
8.3.L		1	120 -120 32	4	14 15 62
56	-54 797	2	30 -29 250	5	6* 6 947
55	-57 970	3	17 16 77	6	6* -6 931
67	76 187	4	63 -63 750		-8.5.L
50	46 197	5	30 -31 70	1	18 20 835
41	-38 63	6	56 58 9	2	17 18 843
14	11 882	7	37 -35 95	3	38 -35 928
13	-11 24	8	27 -26 843	4	7* 7 924
		9	41 43 116	5	18 20 771
9.3.L		10	10 11 34	6	12 -11 204
69	-69 74			7	15 -16 860
55	-59 145		-1.4.L		
40	46 229	1	58 -58 27		7.5.L
33	-33 797	2	99 95 997		
33	-34 185	3	94 -95 875	0	22 25 898
21	19 0	4	23 -26 764	1	7* -1 66
19	23 145	5	36 34 230	2	18 12 960
		6	7* 8 200	3	15 17 213
10.3.L		7	61 -61 67	4	20 17 985
		8	31 -31 972	5	7* 10 956
45	43 759	9	13 13 179	6	26 27 796
36	-40 246	10	13 -11 225	7	21 20 835
26	29 199				
7*	-4 915		0.4.L	-6.5.L	
15	15 837			1	12 -11 835
16	15 18	0	53 -55 11	2	59 -62 826
		1	27 26 128	3	47 47 6
11.3.L		2	187 188 970	4	19 16 9
		3	50 -53 992		
					-6.6.L
				3	16 -20 830
				4	18 19 765

Tabelle A3: Atomkoordinaten und thermische Parameter (Standardabweichungen in Klammern)

von 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid

Anisotroper Temperaturfaktor: $\exp[-2\pi^2(U_{11}^2 a^2 + U_{22}^2 b^2 + U_{33}^2 c^2 + 2U_{12} a b \cos \alpha + 2U_{13} a c \cos \beta + 2U_{23} b c \cos \gamma)]$

Isotroper Temperaturfaktor: $\exp[-2\pi^2 U(2 \sin^2 \theta / \lambda^2)]$, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	X	Y	Z	$U_{11} \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
F (1)	0,9177(1)	0,6580(2)	-0,9809(3)	9,1(1)	8,5(1)	9,8(2)	-0,4(1)	3,2(1)	-2,7(2)
C (1)	0,9055(2)	0,7577(3)	-0,8774(6)	6,2(2)	6,2(2)	7,3(3)	0,2(2)	1,0(2)	-0,4(2)
C (2)	0,8550(2)	0,7264(3)	-0,7113(5)	4,9(2)	4,1(1)	6,9(3)	0,4(1)	0,3(2)	0,5(2)
O (21)	0,7733(1)	0,6893(2)	-0,7631(3)	5,2(1)	4,3(1)	7,1(2)	-0,0(1)	0,1(1)	-0,1(1)
C (21)	0,7568(2)	0,5704(3)	-0,7596(6)	7,5(2)	4,8(2)	7,6(3)	-1,0(2)	0,6(2)	-0,5(2)
O (22)	0,8090(2)	0,4973(2)	-0,7346(5)	9,1(2)	4,4(1)	17,8(3)	0,6(1)	-1,1(2)	0,2(2)
C (22)	0,6675(3)	0,5474(4)	-0,7898(10)	7,6(3)	6,7(3)	12,4(5)	-2,1(2)	-0,1(3)	-0,2(3)
C (3)	0,8459(2)	0,8347(3)	-0,5906(5)	5,0(2)	3,9(1)	5,4(2)	0,4(1)	-0,1(2)	0,8(1)
O (31)	0,8061(1)	0,7971(2)	-0,4261(3)	5,7(1)	4,1(1)	5,9(2)	0,6(1)	0,2(2)	-1,5(2)
C (31)	0,7421(2)	0,8623(3)	-0,3628(5)	6,0(2)	4,4(2)	5,7(2)	-0,4(2)	1,4(2)	0,7(1)
O (32)	0,7200(1)	0,9542(2)	-0,4307(4)	8,9(2)	5,5(1)	8,0(2)	2,5(1)	2,3(2)	-0,7(2)
C (32)	0,7052(2)	0,8047(3)	-0,1995(5)	8,5(2)	5,6(2)	7,0(3)	-0,5(2)	2,3(2)	-0,6(2)
C (4)	0,9306(2)	0,8862(3)	-0,5493(5)	5,5(2)	4,6(2)	5,9(2)	0,1(1)	-0,5(2)	0,6(2)
O (41)	0,9200(1)	1,0022(2)	-0,4680(3)	7,2(1)	4,5(1)	6,6(2)	-0,3(1)	-1,7(1)	0,4(1)
C (41)	0,9398(2)	1,0156(3)	-0,2913(6)	5,3(2)	7,6(2)	6,5(3)	0,6(2)	0,6(2)	0,4(2)
C (42)	0,9254(3)	1,1424(4)	-0,2325(8)	8,8(3)	7,6(3)	8,3(4)	-1,6(2)	0,9(3)	-1,7(3)
O (42)	0,9657(2)	0,9361(3)	-0,1998(4)	12,6(3)	10,9(2)	7,0(2)	3,2(2)	-1,4(2)	1,3(2)
C (5)	0,9790(2)	0,9048(3)	-0,7255(3)	5,2(2)	6,6(2)	9,1(3)	-0,7(2)	0,6(2)	0,3(2)
O (5)	0,9845(1)	0,7940(2)	-0,8206(4)	5,0(1)	7,3(1)	9,5(2)	0,3(1)	1,5(1)	-0,6(2)

Tabelle A3: Fortsetzung

Atom	X	Y	Z	U($\times 10^2$)
H(1)	0,875(2)	0,821(2)	-0,962(4)	5,1(8)
H(2)	0,883(2)	0,667(2)	-0,640(4)	4,5(8)
H(21)	0,642(3)	0,571(5)	-0,685(7)	15 (3)
H(22)	0,638(3)	0,599(4)	-0,884(6)	14 (2)
H(23)	0,662(3)	0,459(4)	-0,821(6)	12 (2)
H(3)	0,814(1)	0,890(2)	-0,648(3)	3,1(7)
H(31)	0,697(4)	0,735(5)	-0,236(9)	6 (2)
H(32)	0,745(7)	0,794(1)	-0,062(2)	16 (6)
H(33)	0,653(4)	0,849(5)	-0,166(8)	4 (2)
H(34)	0,712(4)	0,849(5)	-0,106(8)	4 (2)
H(35)	0,650(4)	0,788(7)	-0,230(10)	6 (2)
H(36)	0,741(3)	0,727(4)	-0,153(8)	3 (1)
H(4)	0,962(2)	0,827(3)	-0,464(4)	6,0(9)
H(41)	0,963(3)	1,205(4)	-0,308(7)	15 (2)
H(42)	0,874(3)	1,167(4)	-0,234(7)	13 (2)
H(43)	0,946(3)	1,153(5)	-0,103(7)	18 (3)
H(51)	0,954(2)	0,969(3)	-0,800(4)	6 (1)
H(52)	1,037(2)	0,927(3)	-0,690(5)	8 (1)

Tabelle A4: Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren
von 2,3,4-Tri-O-acetyl- β -D-xylopyranosylfluorid

4.0.0	18	30	30	5	15	12	17	19	17	12	37	34
	19	19	11	6	52	47				13	22	23
2 237 235				7	21	19		4.8.0				
4 549 542		4.3.0		8	79	85				4.11.0		
6 358 359				9	74	70	0	75	75			
8 331 330	1	425	430	10	94	95	1	217	211	1	57	55
10 42 35	2	410	407	11	26	24	2	214	209	2	27	23
12 171 170	3	415	420	12	75	74	3	145	149	3	139	135
14 129 121	4	445	438	13	22	24	4	211	209	4	35	30
15 25 24	5	448	435	14	9*	5	5	9*	1	5	88	89
18 61 60	6	55	71	15	9*	1	6	156	154	6	39	45
	7	458	453	16	9*	9	7	198	195	7	65	62
4.1.0	8	150	150	17	23	22	8	94	97	8	9*	5
	9	34	33	18	3*	2	9	70	71	9	9*	8
1 245 240	10	26	23				10	14	10	10	8*	3
2 865 910	11	112	109		4.6.0		11	49	53	11	20	24
3 738 750	12	32	29				12	74	69			
4 217 215	13	105	98	0	428	421	13	9*	1		4.12.0	
5 807 913	14	38	42	1	134	134	14	13	13			
6 143 142	15	53	48	2	147	145	15	20	14	0	9*	6
7 155 159	16	9*	5	3	143	143	16	40	42	1	31	34
8 79 73	17	54	53	4	92	94				2	52	49
9 34 32	18	28	21	5	58	51		4.9.0		3	9*	10
10 85 78	19	20	23	6	139	139				4	70	71
11 9* 7				7	135	136	1	9*	7	5	9*	1
12 57 55		4.4.0		8	197	195	2	62	69	6	24	22
13 61 51				9	56	59	3	143	143	7	17	13
14 134 129	0	348	349	10	56	53	4	55	59	8	8*	4
15 77 77	1	315	308	11	175	171	5	191	185	9	15	16
16 75 77	2	198	198	12	59	56	5	175	174			
17 45 43	3	53	52	13	85	87	7	55	59		4.13.0	
18 14 11	4	72	67	14	51	52	8	17	17			
19 25 23	5	170	171	15	15	10	9	74	75	1	44	44
	6	189	191	16	17	18	10	57	57	2	19	20
4.2.0	7	113	108	17	8*	2	11	35	34	3	37	33
	8	139	135				12	20	17	4	8*	0
0 24 14	9	45	43		4.7.0		13	40	41	5	8*	8
1 333 340	10	155	158				14	30	31	6	8*	12
2 154 159	11	75	74	1	53	46	15	7*	2			
3 362 357	12	55	55	2	76	79					4.0.1	
4 182 177	13	48	45	3	53	56		4.10.0				
5 313 315	14	9*	9	4	68	61				1	274	259
6 154 152	15	45	45	5	57	56	0	103	104	2	317	319
7 559 555	16	19	11	6	29	29	1	22	20	3	447	447
8 294 247	17	9*	7	7	262	260	2	14	9	4	300	298
9 255 245	18	8*	0	8	35	29	3	16	13	5	682	575
10 141 135	19	18	15	9	145	142	4	74	77	6	21	13
11 108 105				10	49	48	5	35	29	7	9*	3
12 15 13		4.5.0		11	278	280	6	55	53	8	182	177
13 122 119				12	9*	6	7	87	93	9	455	449
14 43 47	1	18	15	13	18	20	8	85	87	10	233	229
15 28 24	2	144	154	14	17	19	9	63	61	11	100	94
16 55 54	3	134	129	15	9*	6	10	79	75	12	45	33
17 29 29	4	185	177	16	31	26	11	49	50			

	4.0.1		19	23	23	13	56	61	4	193	188	3	49	49
13	119	122				14	41	42	5	27	24	4	51	52
14	91	93		4.3.1		15	32	30	6	48	52	5	33	39
15	51	51	0	297	299	17	22	22	8	57	73	7	52	50
16	48	50	1	158	159	18	13	15	9	93	93	8	73	74
17	34	37	2	82	84				10	54	53	9	18	22
18	9*	1	3	379	384		4.6.1		11	82	82	10	24	25
19	29	27	4	152	147				12	41	45	11	13	9
			5	241	240	0	351	352	13	53	54			
	4.1.1		6	251	241	1	109	104	14	37	43		4.12.1	
			7	151	150	2	312	304	15	31	35			
0	105	107	8	158	158	3	335	325	16	23	27	0	40	40
1	582	503	9	131	128	4	50	46				1	9*	12
2	525	525	18	13	14	5	243	239		4.9.1		2	24	24
3	534	545	19	20	20	6	33	37				3	53	52
4	341	323				7	55	53	0	9*	12	4	9*	4
5	439	437		4.4.1		8	68	67	1	53	55	5	23	19
6	359	353				9	55	63	2	110	112	5	17	19
7	210	209	0	53	53	10	28	33	3	172	171	7	19	19
8	169	157	1	99	103	11	82	83	4	161	161	8	29	29
9	269	251	2	350	358	12	28	31	5	86	87	9	24	28
10	129	127	3	273	275	13	29	30	6	32	35			
11	158	157	4	88	91	14	34	34	7	142	139		4.13.1	
12	59	70	5	47	51	15	26	27	8	34	85			
13	87	90	5	122	115	16	30	29	9	132	132	0	30	31
14	82	85	7	54	53	17	29	26	10	82	85	1	27	25
15	141	141	9	155	153				11	9*	11	2	50	50
16	44	43	9	107	109		4.7.1		12	26	32	3	3*	9
17	22	21	10	107	109				13	45	44	4	19	17
18	9*	11	11	55	57	0	16	11	14	26	31	5	25	24
19	33	34	12	104	104	1	230	230				5	33	31
			13	25	24	2	195	193		4.10.1				
	4.2.1		14	44	48	3	84	82					4.0.2	
			15	26	25	4	73	72	0	65	65			
0	358	350	15	17	15	5	155	168	1	52	54	0	930	935
1	905	925	17	39	38	6	108	104	2	122	125	1	395	391
2	936	955	18	3*	9	7	47	48	3	45	48	2	160	162
3	125	117				8	38	34	4	80	84	3	155	157
4	722	732		4.5.1		9	45	49	5	121	123	4	615	614
5	202	202				10	75	79	6	115	121	5	347	353
6	261	257	0	24	14	11	77	78	7	17	19	5	424	418
7	148	137	1	139	138	12	87	88	8	115	115	7	145	145
8	137	125	2	258	253	13	73	78	9	17	14	8	225	215
9	157	157	3	219	212	14	25	23	10	42	43	9	117	109
10	174	177	4	183	179	15	14	10	11	17	18	10	159	150
11	155	154	5	89	89	16	45	44	12	12	5	11	44	44
12	44	45	5	147	139				13	9*	10	12	51	51
13	132	133	7	185	181		4.8.1					13	97	101
14	87	95	8	85	88					4.11.1		14	44	44
15	37	35	9	75	78	0	14	21				15	25	17
16	17	17	10	95	89	1	85	86	0	52	52	15	9*	3
17	24	25	11	75	74	2	94	96	1	93	84	17	30	29
18	25	27	12	71	72	3	59	68	2	19	18			

4.0.2			1 470	443	11 51	51	3 150	164	4 41	43			
			2 122	114	12 39	40	4 104	104	5 31	31			
18 16	16		3 245	242	13 23	16	5 35	38	6 52	52			
19 8*	4		4 185	182	14 46	45	6 120	122	7 45	40			
			5 241	235	15 41	39	7 109	110	8 49	49			
4.1.2			5 259	255	16 52	52	8 55	61	9 42	41			
			7 155	155	17 8*	9	9 17	20	10 29	30			
0 57	52		8 134	142			10 42	41	11 13	17			
1 545	549		9 240	247	4.5.2		11 35	35					
2 447	440	10 125	129			12 52	50	4.12.2					
3 509	509	11 38	35	0 157	149	13 31	29						
4 195	200	12 112	115	1 74	71	14 24	25	0 9*	4				
5 233	215	13 95	99	2 259	262	15 15	11	1 49	53				
6 200	191	14 87	97	3 171	165			2 45	49				
7 213	202	15 44	43	4 108	103	4.9.2		3 57	57				
8 175	159	16 34	35	5 150	157			4 50	50				
9 144	144	17 41	47	6 59	64	0 115	117	5 23	24				
10 311	319	18 31	30	7 51	47	1 52	51	6 22	24				
11 150	153			8 79	81	2 47	44	7 52	51				
12 35	37	4.4.2		9 46	49	3 145	144	8 8*	12				
13 73	59			10 75	70	4 90	89	4.13.2					
14 82	95	0 205	203	11 54	55	5 113	115						
15 20	20	1 255	253	12 89	89	6 70	70	0 8*	12				
16 25	27	2 195	193	13 24	18	7 27	27	1 23	19				
17 14	15	3 452	445	14 13	8	8 9*	2	2 12	13				
18 15	18	4 105	107	15 28	24	9 105	103	3 11	9				
19 14	12	5 399	390	16 45	45	10 30	29	4 14	13				
			6 300	295	17 35	37	11 31	30					
4.2.2			7 98	93			12 35	37					
			8 102	100	4.7.2		13 15	15	4.0.3				
0 67	73	9 130	123	0 49	51	14 37	39	1 174	172				
1 185	193	10 93	95	1 124	125	4.10.2		2 37	39				
2 99	103	11 105	108	2 108	104	0 55	50	3 193	177				
3 375	375	12 87	87	3 103	97	1 55	62	4 372	357				
4 109	105	13 21	20	4 57	64	2 61	62	5 407	404				
5 117	110	14 41	39	5 70	70	3 45	40	6 150	147				
6 197	198	15 45	49	6 121	124	4 78	73	7 34	39				
7 202	197	16 50	48	7 120	114	5 75	72	8 17	17				
8 193	194	17 32	31	8 105	105	6 50	47	9 175	175				
9 38	34	18 23	19	9 23	19	7 53	51	10 55	58				
10 28	26	4.5.2		10 88	86	8 54	54	11 42	48				
11 157	172			11 79	74	9 59	55	12 40	35				
12 115	122	0 398	395	12 58	58	10 25	24	13 93	96				
13 101	103	1 298	298	13 41	42	11 12	12	14 51	55				
14 121	125	2 339	334	14 41	40	12 35	35	15 9*	14				
15 35	38	3 97	94	15 43	42	4.11.2		16 9*	0				
16 51	54	4 194	190	16 25	27			17 17	21				
17 42	44	5 112	107	4.8.2				18 41	35				
18 8*	8	6 48	55	0 114	115	0 49	51	4.1.3					
19 9*	5	7 91	89	1 30	16	1 30	29						
4.3.2			8 98	97	2 50	54	0 152 152						
			9 42	38	3 43	44							
0 133	134	10 59	51	2 113	110	3 43	44						

4.1.3			9	40	40	4.5.3			13	15	13	4	15	17
			10	111	114				14	25	29	5	28	30
1	492	492	11	15	3	0	65	63				5	45	42
2	191	192	12	117	121	1	109	105	4.9.3			7	33	35
3	389	385	13	55	71	2	72	70						
4	255	259	14	109	109	3	54	65	0	78	81	4.0.4		
5	192	192	15	15	12	4	69	64	1	54	69			
6	225	229	15	18	17	5	106	99	2	50	47	0	447	449
7	87	93	17	13	19	6	45	50	3	35	40	1	257	253
8	90	87	19	19	13	7	157	148	4	57	69	2	115	112
9	80	79				8	103	108	5	98	9	3	25	26
10	113	114	4.4.3			9	90	90	6	35	35	4	53	53
11	81	93				10	68	73	7	15	21	5	27	28
12	136	137	0	55	52	11	76	78	8	35	39	5	127	133
13	49	46	1	227	211	12	48	51	9	17	19	7	42	35
14	9*	9	2	159	152	13	40	41	10	45	49	9	110	111
15	9*	9	3	195	190	14	25	26	11	27	29	9	132	137
16	28	32	4	140	143	15	18	20	12	12	9	10	10*	1
17	32	28	5	53	54	15	34	34	13	31	29	11	122	125
18	18	17	6	33	37							12	28	25
			7	98	99	4.7.3			4.10.3			13	43	44
			8	98	95							14	66	54
			9	86	87	0	62	59	0	79	84	15	15	18
			10	39	39	1	120	127	1	105	109	16	9*	7
			11	50	54	2	56	64	2	93	98	17	9*	11
			12	105	105	3	78	72	3	103	103			
			13	54	55	4	145	146	4	79	85	4.1.4		
			14	74	79	5	125	129	5	98	90			
			15	54	59	6	109	114	6	32	31	0	215	222
			15	79	77	7	132	144	7	51	61	1	228	213
			17	27	27	8	48	52	8	25	29	2	113	102
			9	74	71	9	87	87	9	34	39	3	322	313
			9	112	109	10	53	52	10	35	35	4	117	114
			10	125	129	11	23	24	11	24	27	5	79	66
			11	117	119	12	53	53				5	63	56
			12	51	56	13	29	31	4.11.3			7	83	82
			13	33	31	14	34	39				9	56	54
			14	19	19	15	15	14	0	50	54	9	90	77
			15	59	56				1	39	42	10	113	116
			16	36	35	5	62	51	2	22	21	11	19	24
			17	23	25	5	141	129	3	23	23	12	75	82
			18	29	30	7	91	99	4	40	35	13	71	72
				54	50	1	52	52	5	41	39	14	45	50
				55	54	2	73	75	6	9*	11	15	27	22
			10	101	101	3	41	35	7	40	39	15	39	40
			11	100	105	4	32	29	8	19	19	17	17	17
			12	69	75	5	20	22	9	8*	9			
			13	45	41	6	142	147				4.2.4		
			14	61	53	7	105	110	4.12.3			0	204	201
			15	21	24	8	75	79				1	105	100
			15	22	25	9	45	46	0	9*	2	2	168	155
			17	23	29	10	57	70	1	9*	4	3	151	144
						11	18	19	2	9*	10	4	33	33
						12	15	19	3	29	30			

15	28	27	11	40	48	13	50	48
15	40	42	12	31	36	14	10*	12
5 159	151		13	27	28	1	43	33
6 21	19		14	18	18	2	10*	3
7 110	112					3	49	47
8 83	77	0 45	50			4	33	29
9 71	70	1 139	135			5	59	59
10 59	55	2 157	157	0 40	35	6	10*	11
11 45	47	3 25	29	1 52	59	7	21	22
12 90	43	4 57	58	2 92	97	8	53	52
13 75	90	5 21	21	3 54	60	9	10*	3
14 37	44	5 111	112	4 93	95	10	20	9
15 53	54	7 104	105	5 51	57	11	34	85
16 34	34	8 127	128	6 69	70	12	48	45
17 15	15	9 85	85	7 51	52	13	35	42
		10 87	85	8 90	84	14	24	17
		11 45	45	9 39	38	15	9*	2
		12 22	21	10 16	19	15	9*	0
0 159	155	13 9*	12	11 31	33			
1 199	193	14 15	15	12 9*	14			
2 149	151	15 35	39	13 39	40			
3 215	213	16 14	15			0 232	232	
4 89	95					1 94	93	
5 130	130					2 111	107	
6 51	53			0 40	43	3 31	24	
7 110	105	0 92	98	1 31	35	4 110	110	
8 82	95	1 39	44	2 32	32	5 124	129	
9 15	15	2 55	52	3 27	32	6 31	35	
10 54	55	3 34	40	5 48	48	7 153	149	
11 55	54	4 115	120	6 18	20	8 58	58	
12 107	114	5 50	51	7 17	17	9 72	67	
13 10*	11	5 120	131	8 24	20	10 45	44	
14 41	41	7 54	55	9 9*	15	11 103	109	
15 49	51	9 102	105	10 23	21	12 19	19	
16 30	33	9 99	103	11 33	37	13 35	35	
17 9*	10	10 115	115	12 16	23	14 10*	17	
		11 39	39			15 14	17	
		12 18	13			16 9*	5	
		13 17	22					
		14 44	45	0 71	74			
0 47	44	15 14	13	1 41	42			
1 249	245			2 23	31	0 40	37	
2 144	143			3 37	42	1 79	79	
3 104	100			4 40	41	2 127	129	
4 170	159			5 57	56	3 50	55	
5 75	75	0 148	150	6 27	29	4 51	55	
6 73	53	1 34	32	7 31	33	5 107	104	
7 59	59	2 101	104	8 9*	7	5 91	93	
8 145	140	3 59	58	9 30	33	7 87	85	
9 25	27	4 57	54	10 9*	11	8 23	29	
10 75	73	5 54	55			9 59	59	
11 21	20	6 10*	8					
12 10*	5	7 25*	41			10 55	64	
13 38	41	8 119	125			11 15	19	
14 30	32	10 21	21	3 66	47	12 34	32	

4,5,5			5	11*	22	4	104	109	2	94	80	3	34	34
			5	20	19	5	20	17	3	31	29	9	14	13
7	133	131	7	51	49	5	42	46	4	39	42	12	9*	6
8	43	45	8	10*	13	7	47	46	5	51	49			
9	45	44	9	39	44	9	51	53	5	40	41			
10	19	5	10	9*	10	9	51	53	7	18	23			
11	32	33	11	23	31	10	10*	10	8	31	32	1	54	51
12	21	22				11	42	46	9	27	27	2	54	63
13	9*	10	4,0,5			12	10*	8	10	38	37	3	32	31
14	15	15				13	13	11	11	9*	17	4	51	55
			0	121	123	14	9*	9	12	38	47	5	10*	9
4,5,5			1	10*	8							5	29	27
			2	152	151	4,3,5			4,5,5			7	33	30
0	201	197	3	19	10							8	23	22
1	70	79	4	30	27	0	172	139	1	54	43			
2	105	111	5	10*	5	1	60	64	2	45	45			
3	41	44	5	29	25	2	37	34	5	39	38			
4	102	98	7	10*	2	3	118	118	6	47	48	0	37*	41
5	29	34	9	19	15	4	59	59	7	10*	8	5	73	75
6	73	72	9	51	50	5	99	100	8	25	28	5	40	35
7	59	53	10	10*	12	6	140	145	9	27	28	7	35	33
8	10*	10	11	22	20	7	50	51	10	25	25	8	33	35
9	10*	13	12	10*	11	8	74	76	11	40	43			
10	10*	9	13	14	15	9	63	63						
11	34	37	14	14	5	10	10*	5	4,0,7			1	16	16
12	9*	11				11	30	29				2	16	21
13	9*	15	4,1,5			12	16	20	1	15	15	3	39	38
14	43	43				13	15	12	2	87	90	4	10*	2
			0	45	44	14	26	27	3	25	23	5	15	13
4,7,5			1	25	23				4	25	25	5	40	43
			2	27	34	4,4,5			5	10*	5	7	15	11
0	191	191	3	35	38				5	10*	4	8	37	38
2	24	29	4	132	134	2	94	91	7	10*	12	9	18	16
3	18	25	5	92	81	3	80	83	8	15	10			
4	57	59	5	37	37	4	11*	8	9	10*	10			
5	17	12	7	43	45	5	100	104	10	36	35			
6	15	17	8	28	30	5	50	49	11	19	19			
7	26	27	9	37	37	7	35	36	12	15	9	1	41	38
8	35	35	10	29	30	8	18	22				2	10*	5
9	23	24	11	10*	15	9	17	22	4,1,7			3	10*	9
10	39	39	12	29	32	10	35	34				4	10*	8
11	9*	14	13	9*	4	11	29	33	0	54	53	5	23	25
12	9*	13	14	22	20	12	9*	11	1	45	45	5	9*	10
13	8*	5				13	9*	5	2	36	33	7	38	41
			4,2,5						3	24	29			
4,8,5						4,5,5			4	75	79			
			1	71	75				5	10*	3			
0	52	52	2	27	25	0	187	136	6	25	22			
4	13*	27	3	75	79	1	164	94	7	10*	21			

Tabelle A5: Atomparameter und Temperaturfaktoren von Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylchlorid

Anisotroper Temperaturfaktor: $\exp[-2\pi^2(U_1 h^2 a^2 + U_2 k^2 b^2 + U_3 l^2 c^2 + 2U_{12} hka^*b^*c^* + 2U_{13} hla^*c^* + 2U_{23} klb^*c^*)]$

Isotroper Temperaturfaktor: $\exp[-2\pi^2 U(2\sin\theta/\lambda)^2]$, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	X	Y	Z	$U_1 \cdot 10^2$	$U_2 \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
C(1)	0,9365(1)	-0,7956(0)	0,3754(1)	7,0(1)	8,9(2)	8,9(2)	5,6(1)	3,6(1)	0,7(1)	-0,3(1)
C(1)	0,8970(3)	-0,5170(5)	0,3932(4)	5,1(2)	5,9(4)	5,9(4)	3,6(2)	0,1(3)	0,5(2)	-0,5(2)
C(2)	0,8333(3)	-0,4791(4)	0,2729(3)	4,6(3)	4,3(3)	4,3(3)	3,2(2)	-0,4(2)	0,8(2)	-0,8(2)
C(3)	0,7782(2)	-0,5214(4)	0,3077(3)	4,8(2)	3,7(3)	3,7(3)	3,3(2)	-0,2(2)	0,7(2)	-1,0(2)
C(4)	0,7431(3)	-0,4325(4)	0,4039(4)	4,7(2)	4,5(3)	4,5(3)	3,7(2)	-0,5(2)	0,8(2)	-1,4(2)
C(5)	0,7999(3)	-0,5969(5)	0,4841(4)	6,5(3)	4,8(3)	4,8(3)	4,4(2)	-0,1(3)	1,7(2)	-0,5(2)
C(6)	0,8758(2)	-0,5194(3)	0,5041(3)	5,1(2)	6,4(3)	6,4(3)	3,2(1)	-0,3(2)	0,1(1)	-0,9(2)
O(21)	0,8658(2)	-0,3609(3)	0,1868(2)	4,9(2)	5,5(2)	5,5(2)	3,2(1)	-1,0(2)	0,9(1)	-0,8(1)
C(21)	0,8437(3)	-0,4215(4)	0,0621(4)	4,5(2)	4,5(3)	4,5(3)	3,8(2)	-0,0(2)	1,1(2)	-1,2(2)
O(22)	0,8032(2)	-0,5800(4)	0,0246(3)	9,6(3)	6,4(3)	6,4(3)	4,7(2)	-3,1(2)	2,4(2)	-2,2(2)
C(22)	0,8738(2)	-0,2740(7)	-0,0177(3)	4,1(2)	5,2(3)	5,2(3)	3,5(2)	0,4(2)	0,6(2)	-0,4(2)
C(23)	0,8729(3)	-0,3498(5)	0,1395(4)	5,5(3)	7,0(4)	7,0(4)	4,3(2)	-0,5(3)	0,9(2)	-1,1(3)
C(24)	0,9027(3)	-0,2176(8)	-0,2158(4)	6,7(3)	8,7(5)	8,7(5)	4,0(2)	-0,6(3)	1,5(2)	0,0(3)
C(25)	0,9319(3)	-0,0044(5)	-0,1728(5)	6,2(3)	8,5(5)	8,5(5)	6,2(3)	-0,2(3)	2,0(3)	1,9(3)
C(26)	0,9323(3)	-0,0586(5)	-0,0529(5)	5,6(3)	7,2(4)	7,2(4)	6,1(3)	0,3(3)	1,5(2)	0,2(3)
C(27)	0,9038(3)	-0,0654(5)	0,0243(4)	5,0(3)	6,4(4)	6,4(4)	4,7(2)	0,3(3)	1,4(2)	-0,4(3)
O(31)	0,7212(1)	-0,2714(5)	0,1896(2)	5,0(2)	3,5(2)	3,5(2)	3,6(1)	0,4(2)	0,2(1)	-0,7(1)
C(31)	0,6968(3)	-0,0596(4)	0,1701(4)	5,4(2)	3,9(3)	3,9(3)	4,7(2)	0,2(2)	2,0(2)	-0,2(2)
O(32)	0,7195(2)	0,0908(3)	0,2451(3)	7,6(2)	3,8(2)	3,8(2)	6,4(2)	-0,6(2)	1,2(2)	-1,6(2)
C(32)	0,6374(3)	-0,0368(4)	0,0470(4)	4,7(2)	3,6(3)	3,6(3)	4,4(2)	-0,0(2)	1,6(2)	0,1(2)
C(33)	0,6196(3)	-0,2072(5)	-0,0424(4)	5,6(3)	5,3(4)	5,3(4)	4,7(2)	1,5(3)	0,2(2)	-0,4(2)
C(34)	0,5615(3)	-0,1753(6)	-0,1558(5)	7,0(3)	6,8(4)	6,8(4)	5,1(3)	1,2(3)	-0,0(2)	-0,8(3)
C(35)	0,5231(3)	0,0264(5)	-0,1760(5)	5,8(3)	7,3(4)	7,3(4)	7,1(3)	1,6(3)	0,6(3)	2,0(3)
C(36)	0,5405(3)	0,1915(6)	-0,0877(5)	6,5(3)	5,3(4)	5,3(4)	8,3(4)	1,7(3)	1,8(3)	1,3(3)
C(37)	0,5978(3)	0,1615(5)	0,0246(5)	6,5(3)	3,9(3)	3,9(3)	7,0(3)	1,3(3)	2,0(2)	0,7(3)

Tabelle A5: Fortsetzung

Atom	X	Y	Z	$U_{11} \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
O(41)	0,7318(1)	-0,2666(7)	0,4902(2)	4,6(1)	5,7(2)	3,7(1)	-0,1(2)	0,9(1)	-1,7(2)
C(41)	0,6639(3)	-0,1588(4)	0,4545(4)	4,9(3)	5,9(4)	4,2(2)	-1,0(2)	1,2(2)	-0,8(2)
O(42)	0,6157(2)	-0,2033(4)	0,3591(3)	4,6(2)	8,6(3)	5,5(2)	-0,3(2)	0,1(2)	-2,3(2)
C(42)	0,6612(3)	0,0146(4)	0,5487(4)	4,6(2)	5,4(3)	4,3(2)	-0,5(2)	1,9(2)	-0,7(2)
C(43)	0,7103(3)	0,0176(5)	0,6704(4)	5,6(3)	6,2(4)	4,9(3)	0,3(3)	1,7(2)	-1,2(3)
C(44)	0,7081(3)	0,1893(6)	0,7534(5)	7,4(3)	7,2(4)	6,9(3)	-1,1(4)	3,2(3)	-2,4(3)
C(45)	0,6572(4)	0,3555(7)	0,7138(6)	11,1(5)	8,5(5)	7,8(4)	-1,5(4)	4,8(4)	-3,4(4)
C(46)	0,6074(4)	0,3604(6)	0,5930(7)	10,1(5)	9,3(6)	11,5(5)	3,2(5)	5,9(4)	-0,1(5)
C(47)	0,6085(3)	0,1875(6)	0,5090(5)	6,4(3)	7,0(4)	6,7(3)	1,5(3)	2,0(2)	0,2(3)
H(1)	0,942(2)	-0,410(4)	0,404(3)	1, (1)					
H(2)	0,811(2)	-0,609(4)	0,235(4)	2, (1)					
H(3)	0,803(3)	-0,161(5)	0,341(4)	4, (2)					
H(4)	0,698(2)	-0,507(4)	0,362(3)	1, (1)					
H(51)	0,799(2)	-0,75(1)	0,455(4)	4, (2)					
H(52)	0,795(3)	-0,629(4)	0,582(4)	4, (1)					
H(23)	0,852(3)	-0,474(4)	-0,167(4)	3, (1)					
H(24)	0,899(2)	-0,262(8)	-0,302(3)	2, (1)					
H(25)	0,948(3)	0,056(5)	-0,238(5)	4, (2)					
H(26)	0,956(3)	-0,220(5)	-0,021(5)	13, (2)					
H(27)	0,910(3)	-0,030(5)	0,116(4)	4, (2)					
H(33)	0,649(2)	-0,325(4)	-0,024(3)	2, (1)					
H(34)	0,549(4)	-0,31(1)	-0,222(6)	9, (3)					
H(35)	0,480(3)	0,060(6)	-0,262(5)	7, (2)					
H(36)	0,504(3)	0,310(7)	-0,109(5)	7, (2)					
H(37)	0,615(3)	0,317(5)	0,089(4)	4, (2)					
H(43)	0,751(3)	-0,103(4)	0,700(4)	2, (1)					
H(44)	0,748(3)	0,208(9)	0,861(5)	10, (2)					
H(45)	0,659(4)	0,442(7)	0,773(6)	9, (3)					
H(46)	0,572(4)	0,406(7)	0,566(6)	13, (2)					
H(47)	0,576(3)	0,174(5)	0,418(4)	5, (2)					

Tabelle A6: Beobachtete und berechnete Strukturaktoren von
2,3,4-Tri-O-benzoyl-β-D-xylopyranosylchlorid

-22,0,L			1	42	34	3	92	96	1	52	63	12	15*	11
			2	16*	16	4	315	316	2	146	144	13	14*	1
1	43	41	3	23	18	5	47	46	3	36	31			
2	14*	5	4	16*	16	6	24	25	4	135	135	-5,0,L		
3	38	39	5	33	35	7	32	34	5	153	155			
4	46	44	6	24	23	8	132	131	6	14*	11	1	18*	10
5	14*	1	7	45	46	9	104	114	7	237	246	21111	1119	
6	13*	5	8	37	42	10	106	106	8	15*	11	3	420	413
7	19	7	9	15*	14	11	48	51	9	257	257	4	128	133
			10	14*	13	12	14*	12	10	51	51	5	155	146
-21,0,L			11	25	21				11	48	53	6	23	27
						-12,0,L			12	15*	6	7	234	226
1	14*	2	-16,0,L						13	75	75	8	23	34
2	14*	0				1	28	22				9	58	52
3	68	68	1	30	33	2	105	104	-8,0,L			10	60	64
4	15*	14	2	94	97	3	14*	11				11	137	136
5	44	44	3	38	43	4	22	33	1	320	315	12	15*	1
6	30	32	4	64	74	5	173	175	2	102	96	13	27	27
7	28	31	5	90	91	6	173	170	3	57	51			
8	32	30	6	58	61	7	53	53	4	299	295	-4,0,L		
			7	53	54	8	98	97	5	92	109			
-20,0,L			8	140	149	9	16*	15	6	36	33	1	234	232
			9	88	94	10	43	49	7	58	55	2	513	517
1	35	34	10	15*	7	11	25	26	8	41	36	3	537	544
2	64	67	11	28	29	12	37	42	9	52	53	4	307	313
3	15*	1							10	198	194	5	200	202
4	29	34	-15,0,L			-11,0,L			11	69	62	6	218	220
5	15*	8							12	28	27	7	193	194
6	33	37	1	107	106	1	74	68	13	22	19	8	16*	29
7	23	18	2	29	28	2	153	158				9	39	38
9	13*	13	3	113	109	3	130	129	-7,0,L			10	137	134
			4	25	16	4	139	144				11	29	23
-19,0,L			5	64	56	5	27	24	1	251	241	12	68	70
			6	100	101	6	57	55	2	337	326	13	14*	19
1	28	29	7	100	96	7	203	215	3	450	446			
2	99	93	8	25	28	8	16*	2	4	165	157	-3,0,L		
3	86	87	9	16*	21	9	16*	0	5	150	147			
4	34	30	10	30	29	10	16*	10	6	136	134	1	121	116
5	35	34	11	24	21	11	40	35	7	34	31	2	585	589
6	15*	13	12	13*	9	12	35	39	8	15*	3	3	15*	7
7	42	46				13	47	37	9	70	66	4	377	382
8	74	72	-14,0,L			-10,0,L			10	24	30	5	311	319
9	28	26							11	31	20	6	300	292
10	39	37	1	64	67				12	133	130	7	143	144
			2	166	159	1	142	146	13	14*	15	8	15*	8
-18,0,L			3	25	28	2	137	136				9	16*	9
			4	90	94	3	121	125	-6,0,L			10	77	73
1	69	68	5	16*	33	4	170	167				11	38	29
2	16*	3	6	135	126	5	102	92	0	442	443	12	79	84
3	81	83	7	54	60	6	161	166	1	26	27	13	58	54
4	52	53	8	131	132	7	115	122	2	146	132			
5	16*	16	9	16*	17	8	97	100	3	329	328	-2,0,L		
6	56	55	10	41	43	9	212	217	4	155	150			
7	23	14	11	54	50	10	16*	2	5	120	115	1	50	58
8	32	33	12	20	15	11	29	18	6	59	55	2	573	574
9	24	27				12	53	54	7	168	161	3	44	44
10	14*	2	-13,0,L			13	37	33	8	111	106	4	608	616
									9	96	90	5	113	106
-17,0,L			1	175	173	-9,0,L			10	171	173	6	101	108
			2	131	135				11	49	53			

-2,0,L			4 393 405	1 14* 17	6 78 79	17,0,L
7 25 27			5 216 214	2 230 226	7 27 23	
8 34 33			6 26 27	3 420 417	8 15* 0	0 17* 27
9 16* 14			7 83 86	4 167 177	9 25 22	1 16* 11
10 55 49			8 123 126	5 25 24		2 72 74
11 16* 3				6 36 31	12,0,L	3 41 41
12 47 45		3,0,L		7 16* 24		4 45 42
13 13* 17				8 16* 7	0 215 215	5 14* 7
			0 93 98	9 52 45	1 128 120	
			1 782 792	10 29 31	2 127 135	18,0,L
-1,0,L			2 669 670		3 33 32	
			3 304 321	8,0,L	4 56 55	0 94 87
1 432 435			4 166 166		5 108 114	1 96 90
2 163 169			5 124 129	0 72 64	6 126 123	2 15* 15
3 15* 24			6 77 78	1 242 252	7 83 88	3 15* 16
4 55 52			7 224 224	2 395 380	8 14* 1	4 24 29
5 127 130			8 39 42	3 205 214		
6 190 191			9 92 85	4 15* 5	13,0,L	19,0,L
7 153 151			10 106 109	5 15* 23		
8 63 72			11 30 27	6 115 124	0 16* 7	0 26 27
9 83 86			12 13* 7	7 16* 17	1 15* 21	1 37 35
10 188 186				8 32 23	2 62 57	2 61 60
11 74 73		4,0,L		9 34 39	3 182 178	3 14* 9
12 47 43				10 14* 3	4 54 56	
			0 745 743		5 58 55	20,0,L
0,0,L			1 128 126	9,0,L	6 90 83	
			2 572 567		7 34 35	0 28 23
1 45 41			3 110 118	0 327 328	8 14* 19	1 27 25
2 381 394			4 372 367	1 22 19		2 21 18
4 311 308			5 322 334	2 86 88	14,0,L	
5 312 305			6 33 38	3 211 206		21,0,L
6 321 316			7 92 93	4 22 28	0 92 89	
7 173 173			8 16* 17	5 64 63	1 50 44	0 14* 0
8 74 73			9 66 67	6 38 29	2 54 53	1 13* 12
9 234 237			10 29 29	7 121 131	3 16* 13	
10 30 29			11 24 16	8 80 78	4 52 48	-22,1,L
11 16* 8				9 15* 9	5 16* 13	
12 22 16		5,0,L		10 23 24	6 15* 3	1 20* 11
					7 14* 10	2 14* 15
1,0,L			0 585 571	10,0,L		3 23 29
			1 43 43		15,0,L	4 36 37
1 444 453			2 113 112	0 40 37		5 23 24
2 168 171			3 413 415	1 87 95	0 197 192	6 23 7
3 295 313			4 54 53	2 98 103	1 103 96	
4 100 115			5 185 187	3 15* 3	2 225 218	-21,1,L
5 235 236			6 35 28	4 114 112	3 94 93	
6 272 274			7 45 46	5 35 38	4 41 35	1 29 31
7 15* 12			8 16* 11	6 16* 26	5 73 76	2 31 30
8 149 151			9 73 74	7 69 61	6 51 44	3 51 48
9 68 75			10 15* 17	8 15* 19	7 13* 4	4 40 39
10 24 25			11 63 63	9 45 39		5 30 28
11 63 53					16,0,L	6 40 41
12 14* 11		6,0,L				7 14* 17
				11,0,L	0 17* 26	8 11* 20
2,0,L			10 31 31	0 94 102	1 16* 3	-20,1,L
			11 71 69	1 31 36	2 16* 23	
0 522 546				2 87 90	3 16* 10	
1 679 707		7,0,L		3 69 67	4 110 109	1 15* 51
2 236 245				4 33 37	5 15* 9	
3 254 263			0 16* 27	5 25 20	6 52 44	

-20,1,L			9	32	25	11	31	26	9	139	146	5	86	92
			10	29	30	12	23	21	10	90	98	6	98	99
3	13*	38	11	14*	14	-11,1,L			11	99	105	7	88	93
4	25	71	-15,1,L						12	35	38	8	102	93
5	42	39							13	39	37	9	82	81
6	15*	14				1	98	98	-7,1,L			10	179	177
7	24	30	1	45	38	2	193	192				11	31	26
8	38	37	2	99	99	3	308	299				12	15*	6
9	43	42	3	88	88	4	129	135	1	278	277	13	30	26
-19,1,L			4	113	106	5	85	83	2	139	153	-3,1,L		
			5	16*	10	6	86	84	3	334	341			
			6	58	55	7	57	59	4	449	420			
1	16*	38	7	97	103	8	44	49	5	170	162	1	964	982
2	16*	51	8	88	86	9	40	43	6	159	167	2	605	600
3	16*	19	9	83	82	10	16*	15	7	89	96	3	105	116
4	16*	69	10	28	20	11	53	56	8	105	106	4	77	66
5	40	38	11	14*	20	12	55	56	9	32	19	5	278	283
6	24	31	12	13*	18	-10,1,L			10	134	136	6	200	204
7	44	43	-14,1,L						11	32	41	7	170	167
8	32	31							12	47	45	8	71	69
9	27	30				1	75	82	13	53	56	9	184	179
10	28	23	1	34	34	2	231	230	-6,1,L			10	115	118
-18,1,L			2	77	76	3	101	99				11	24	19
			3	37	32	4	142	132				12	15*	19
			4	46	40	5	148	145	1	222	236	13	13*	3
1	47	42	5	92	90	6	107	118	2	334	309	-2,1,L		
2	29	34	6	111	115	7	98	103	3	300	308			
3	40	39	7	133	134	8	60	61	4	142	136	1	133	124
4	66	62	8	75	73	9	54	59	5	257	240	2	637	658
5	16*	31	9	79	81	10	61	53	6	174	165	3	380	392
6	29	28	10	26	29	11	15*	7	7	125	120	4	458	456
7	95	96	11	25	27	12	14*	11	8	49	48	5	173	163
8	59	61	12	25	29	13	50	50	9	194	194	6	145	155
9	31	31	-13,1,L			-9,1,L			10	117	109	7	97*	88
10	14*	11							11	35	35	8	61	65
-17,1,L			1	99	101	1	86	78	12	81	85	9	113	109
			2	15*	23	2	221	217	13	30	29	10	141	139
1	29	35	3	113	112	3	121	126	-5,1,L			11	90	89
2	89	86	4	58	57	4	272	275				12	48	46
3	93	94	5	71	72	5	129	142	1	349	344	-1,1,L		
4	65	68	7	91	84	6	99	101	2	675	680			
5	62	58	8	88	92	7	101	102	3	264	251	1	214	207
6	46	49	9	71	75	8	91	89	4	265	286	2	411	417
7	36	43	10	42	43	9	53	62	5	409	403	3	396	390
8	27	31	11	50	54	10	41	39	6	204	197	4	99	96
9	72	77	12	26	26	11	15*	18	7	119	116	5	205	205
10	31	25	-12,1,L			12	38	30	8	89	89	6	194	194
11	28	27				13	43	36	9	201	206	7	110	106
-16,1,L			1	152	151	-8,1,L			10	105	107	8	125	128
			2	102	105				11	56	55	9	150	155
1	104	104	3	21	18	1	222	232	12	26	22	10	132	135
2	30	33	4	84	79	2	232	214	13	66	63	11	56	57
3	91	96	5	173	179	3	173	165	-4,1,L			12	21	15
4	24	24	6	46	45	4	339	329				0,1,L		
5	67	68	7	87	81	5	226	215	1	202	212			
6	72	76	8	149	156	6	196	209	2	713	741			
7	40	44	9	66	67	7	122	125	3	359	339	1	426	450
8	16*	26	10	51	53	8	120	122	4	327	332			

0,1,L			12	40	35	8,1,L			4	46	48	18,1,L		
2	65	68	4,1,L			0	89	90	5	29	21	0	95	94
3	103	102				1	194	186	6	63	68	1	16*	22
4	116	123	0	755	762	2	318	324	8	15*	9	2	16*	13
5	52	48	1	214	212	3	198	198	13,1,L			3	37	33
6	161	167	2	100	114	4	92	86				4	14*	2
7	165	150	3	362	355	5	158	168	0	16*	19	19,1,L		
8	90	90	4	328	320	6	59	65	1	163	158			
9	169	174	5	83	72	7	51	61	2	135	136	0	43	38
10	83	85	6	57	51	8	56	58	3	129	124	1	32	36
11	32	30	7	52	57	9	79	79	4	131	132	2	15*	11
12	22	20	8	120	123	10	88	86	5	26	31	3	14*	21
1,1,L			9	57	61	9,1,L			6	84	77	20,1,L		
0	379	371	10	16*	6	0	347	356	7	46	43	0	49	47
1	656	673	11	54	58	1	15*	12	8	42	39	1	36	37
2	462	442	5,1,L			2	238	245	14,1,L			2	34	34
3	42	34	0	558	560	3	71	68	0	74	78	21,1,L		
4	93	80	1	277	267	4	79	77	1	17*	8	0	50	52
5	165	172	2	256	262	5	67	68	2	135	140	1	14*	4
6	298	298	3	276	260	6	32	38	3	173	175	-21,2,L		
7	136	128	4	147	151	7	30	35	4	52	55	1	21	14
8	193	194	5	68	69	8	35	38	5	27	25	2	42	35
9	74	68	6	49	49	9	44	45	6	50	52	3	63	69
10	143	137	7	176	177	10	14*	14	7	84	79	4	15*	17
11	56	50	8	57	60	10,1,L			15,1,L			5	14*	7
12	14*	18	9	16*	8	0	293	296	0	82	82	6	25	22
2,1,L			10	43	41	1	97	96	1	60	56	7	28	28
0	835	851	11	54	58	2	100	95	2	117	112	-20,2,L		
1	766	792	6,1,L			3	41	34	4	70	68	1	15*	6
2	370	360	0	431	415	4	62	57	5	45	45	2	72	71
3	153	144	1	191	178	5	143	154	6	40	38	3	16*	18
4	334	342	2	233	210	6	81	79	7	16*	16	4	15*	11
5	172	173	3	250	249	7	105	107	8	16*	22	5	23	18
6	96	105	4	15*	16	8	45	45	9	15*	8	6	44	43
7	147	146	5	166	160	9	43	46	16,1,L			7	14*	9
8	26*	35	6	194	197	11,1,L			0	33	35	8	14*	7
9	77	70	7	87	86	0	70	77	1	73	72	-19,2,L		
10	27	24	8	36	37	1	88	89	2	17*	25	1	127	126
11	27	29	9	26	34	2	184	182	3	30	30	2	16*	18
12	14*	22	10	16*	22	3	117	113	4	16*	22	3	64	67
3,1,L			11	14*	19	4	132	135	5	15*	8	4	25	32
0	346	329	7,1,L			5	107	108	6	34	29	5	16*	27
1	359	382	0	403	391	6	59	58	17,1,L			6	49	45
2	245	230	1	295	271	7	16*	23	1	85	85	8	28	27
3	195	205	2	103	117	8	15*	19	2	71	70	9	34	34
4	256	265	3	243	234	9	38	33	3	38	36			
5	22	32	4	155	153	12,1,L			4	28	29			
6	57	57	5	16*	20	0	166	161	5	14*	20			
7	36	36	6	198	208	1	64	63						
8	104	102	7	74	76	2	56	50						
9	30	34	8	17*	27	3	100	104						
10	115	112	9	50	52									
11	15*	23	10	63	57									

-18,2,L			6	32	40	7	60	63	8	120	123	9	40	40
			7	94	104	8	73	80	9	38	40	10	80	79
2	66	58	8	28	29	9	90	94	10	54	53	11	71	67
3	44	43	9	16*	26	10	61	69	11	28	21	12	40	38
4	56	65	10	38	37	11	15*	11	12	46	42			
5	16*	26	11	15*	27	12	14*	17				-1,2,L		
6	16*	17							-5,2,L			1	263	281
7	59	64	-13,2,L			-9,2,L			1	324	323	2	29	24
8	15*	3							2	261	276	3	208	204
9	30	32	1	36	39	1	221	209	4	308	301	4	211	222
10	21	11	2	83	85	2	247	245	5	31	32	5	355	349
-17,2,L			3	93	87	3	175	179	6	97	94	6	77	78
1	16*	19	4	44	37	4	215	225	7	131	126	7	129	132
2	60	54	5	133	134	5	100	105	8	118	122	8	156	155
3	86	85	6	17*	13	6	42	41	9	86	82	9	115	117
4	76	68	7	70	74	7	134	136	10	51	41	10	40	31
5	75	72	8	44	49	8	120	121	11	71	70	11	16*	21
6	72	72	9	54	53	9	78	80	12	29	27	12	44	38
7	97	99	10	42	41	10	32	39	-4,2,L			0,2,L		
8	61	64	11	15*	18	11	33	27	1	362	361	0	273	258
9	34	36	12	30	31	12	15*	16	2	196	193	1	130	125
10	28	31	-12,2,L			-8,2,L			3	455	458	2	240	247
-16,2,L			1	71	70	1	148	145	4	99	96	3	45	49
1	81	75	2	77	78	2	133	125	5	153	154	4	110	118
2	31	25	3	176	176	3	386	377	6	168	184	5	82	81
3	102	96	4	74	77	4	165	163	7	145	145	6	102	100
4	17*	36	5	115	116	5	159	155	8	65	63	7	129	129
5	70	69	6	190	196	6	67	64	9	113	113	8	90	83
6	76	78	7	82	82	7	42	32	10	115	111	9	40	44
7	46	43	8	87	92	8	56	64	11	93	91	10	29	41
8	24	33	9	63	66	9	45	48	12	15*	11	11	30	31
9	16*	22	10	16*	16	10	58	57	-3,2,L			12	56	50
10	14*	23	11	25	27	11	39	39				1,2,L		
11	26	37	12	14*	17	12	15*	19	1	241	237	0	332	335
-15,2,L			-11,2,L			-7,2,L			2	294	291	1	215	196
1	41	48	1	15*	13	1	342	329	3	81	78	2	456	460
2	16*	15	2	93	89	2	222	213	4	334	332	3	163	161
3	66	67	3	140	134	3	345	335	5	127	126	4	346	358
4	87	89	4	30	17	4	283	281	6	81	95	5	80	86
5	93	91	5	129	126	5	153	144	7	98	97	6	82	84
6	54	63	6	113	116	6	68	67	8	145	154	7	133	137
7	92	96	7	81	85	7	93	96	9	147	153	8	143	148
8	24	32	8	64	73	8	16*	3	10	119	125	9	150	155
9	37	38	9	92	88	9	55	59	11	73	80	10	86	85
10	15*	16	10	48	49	10	30	29	12	24	23	11	50	45
11	14*	7	11	35	41	11	33	30	-2,2,L			12	48	48
-14,2,L			-10,2,L			-6,2,L						2,2,L		
1	41	46	1	125	122	1	199	198	1	44	55	0	131	120
2	73	82	2	166	167	2	156	158	2	368	359	1	145	138
3	30	33	3	46	37	3	174	167	3	291	290	2	241	224
4	114	112	4	15*	20	4	160	149	4	221	210	3	297	293
5	100	102	5	232	237	5	144	140	5	130	131	4	164	175
			6	16*	21	6	147	146	6	136	130			
			7	262	262	7	53	42	7	53	42			
									8	141	140			

2,2,L	3 113 114	8 39 47	6 56 63	11,2,L
5 93 85	4 33 33	9 14* 4	7 62 59	
6 99 107	5 80 85		8 25 19	4 66 70
7 16* 8	6 49 42	11,2,L	9 30 34	5 88 90
8 140 130	7 66 70		10 14* 11	6 90 88
9 63 69	8 17* 16	0 93 97		7 61 60
10 117 118	9 65 65	1 210 209	-15,3,L	8 23 21
11 27 27	10 15* 9	2 16* 12		
	3 258 261	1 86 84	12,2,L	
3,2,L	7,2,L	2 17* 17		
		3 87 82	0 104 102	
0 268 260	0 298 293	4 30 28	1 176 184	
1 177 169	1 289 275	5 58 69	2 159 164	
2 166 146	2 35 37	6 24 18	3 101 103	
3 69 84	3 119 116	7 68 69	4 47 55	
4 46 54	4 231 231	8 58 64	5 17* 17	
5 96 93	5 96 106	9 67 64	6 59 55	
6 96 109	6 120 120	10 27 24	7 43 48	
7 182 186	7 65 68		8 21 22	
8 140 146	8 17* 28	-19,3,L		
9 49 52	9 47 38		-14,3,L	13,2,L
10 31 31	10 37 36	1 35 29	1 51 45	0 87 81
11 24 23	8,2,L	2 26 30	2 80 85	1 170 171
		3 29 25	3 17* 11	2 154 152
4,2,L	0 98 101	4 31 26	4 189 189	3 70 67
0 186 188	1 218 230	5 15* 15	5 74 69	4 53 54
1 163 153	2 111 105	6 35 31	6 66 68	5 42 38
2 183 187	3 102 99	7 46 51	7 17* 13	6 62 63
3 77 79	4 94 100	8 36 42	8 46 43	7 43 39
4 89 88	5 141 149		9 16* 19	
5 158 167	6 204 208	-18,3,L	10 24 22	14,2,L
6 41 35	7 103 108		11 25 28	
7 91 106	8 60 60	1 53 55		0 102 102
8 41 39	9 24 31	2 51 58	-13,3,L	1 154 154
9 48 49	10 13* 14	3 31 31		2 74 71
10 16* 22		4 26 22	1 93 88	3 86 84
11 14* 12	9,2,L	5 23 9	2 118 119	4 16* 10
		6 15* 5	3 32 27	5 60 61
5,2,L	0 267 259	7 49 45	4 71 73	6 51 41
	1 241 251	8 43 49	5 62 64	7 14* 8
	2 162 172		6 123 122	
0 362 363	3 59 53	-17,3,L	7 72 74	15,2,L
1 105 113	4 113 112		8 53 63	
2 146 154	5 86 92	1 16* 36	9 16* 24	0 144 142
3 106 98	6 104 102	2 92 97	10 22 15	1 108 99
4 34 23	7 129 134	3 49 51	11 29 27	2 68 71
5 138 140	8 94 98	4 47 40		3 58 56
6 163 171	9 43 44	5 40 36	-12,3,L	4 58 54
7 48 46		6 16* 13		5 48 49
8 46 47	10,2,L	7 22 26	1 154 154	
9 55 62		8 48 43	2 101 96	16,2,L
10 72 73	0 156 165	9 28 34	3 98 91	
11 14* 13	1 68 58		4 71 74	0 37 41
	2 31 26	-16,3,L	5 140 139	
6,2,L	3 77 77		6 72 62	15,2,L
	4 163 164	1 49 51	7 86 84	
0 390 372	5 133 132	2 55 55	8 63 60	1 34 99
1 308 309	6 133 138	3 52 41	9 33 31	
2 176 170	7 87 91	4 60 60		
		5 67 70		

16,2,L	4 116 111	5 208 202	5 143 141	7 71 75
	5 71 83	6 74 75	6 44 34	8 17* 20
3 77 80	6 116 115	7 49 50	7 25 26	9 85 86
4 75 77	7 17* 19	8 50 45	8 76 80	10 63 66
5 46 46	8 40 49	9 17* 21	9 87 81	11 27 24
	9 38 45	10 41 34	10 44 39	
17,2,L	10 47 41	11 39 46	11 83 78	3,3,L
	11 25 40	12 14* 12		
0 76 77			-1,3,L	0 303 289
1 28 24	-9,3,L	-5,3,L		1 258 278
2 29 38			1 208 199	2 214 210
3 64 62	1 158 155	1 163 168	2 179 173	3 181 189
4 38 45	2 128 124	2 98 93	3 172 180	4 34 30
	3 113 112	3 120 120	4 188 200	5 38 34
18,2,L	4 126 128	4 237 240	5 50 46	6 122 116
	5 45 47	5 200 197	6 49 42	7 161 168
0 69 78	6 115 117	6 70 81	7 138 135	8 118 118
1 22 24	7 25 22	7 51 50	8 195 195	9 38 43
2 40 37	8 72 81	8 57 55	9 18* 22	10 35 38
3 28 26	9 34 34	9 17* 20	10 78 77	11 28 24
	10 17* 29	10 17* 21	11 39 34	
19,2,L	11 15* 21	11 16* 27		4,3,L
	12 38 37	12 36 34	0,3,L	0 95 90
0 37 31				1 148 139
1 15* 8	-8,3,L	-4,3,L	1 158 171	2 315 302
2 14* 19			2 373 384	3 95 96
	1 59 62	1 329 335	3 270 273	4 40 42
20,2,L	2 87 83	2 137 133	4 71 60	5 248 251
	3 52 47	3 143 146	5 59 46	6 161 156
0 49 49	4 109 115	4 154 171	6 115 119	7 185 181
1 14* 15	5 148 154	5 147 149	7 76 82	8 70 74
	6 52 59	6 37 33	8 78 83	9 34 28
21,2,L	7 75 76	7 77 79	9 60 68	10 15* 12
	8 17* 20	8 79 78	10 16* 22	
0 46 43	9 41 42	9 49 45	11 15* 12	
	10 60 63	10 27 25		5,3,L
-12,3,L	11 40 35	11 25 33	1,3,L	0 101 91
	12 25 22	12 40 41		1 181 174
10 55 54			0 246 232	2 72 69
11 23 14	-7,3,L	-3,3,L	1 177 181	3 263 259
			2 40 37	4 126 130
-11,3,L	1 175 185	1 155 160	3 62 60	5 71 73
	2 71 72	2 82 67	4 233 252	6 73 64
1 47 45	3 16* 28	3 175 165	5 61 68	7 106 97
2 36 33	4 161 153	4 162 162	6 226 237	8 75 79
3 127 126	5 52 48	5 102 95	7 79 83	9 40 46
4 128 132	6 127 127	6 83 83	8 62 62	10 37 39
5 129 125	7 66 65	7 69 71	9 67 62	
6 40 45	8 41 29	8 66 63	10 25 23	
7 58 56	9 62 55	9 61 61	11 22 13	6,3,L
8 17* 10	10 83 86	10 47 48		0 69 53
9 36 42	11 42 37	11 46 43	2,3,L	1 165 164
10 54 53	12 43 36	12 24 18		2 133 140
11 15* 15			0 95 104	3 139 143
	-6,3,L	-2,3,L	1 420 421	4 50 55
-10,3,L	1 99 103	1 189 196	2 146 138	5 27 27
	2 23 30	2 97 93	3 147 147	6 223 236
1 77 69	3 168 163	3 45 47	4 81 97	7 80 81
2 104 100	4 74 73	4 145 163	5 45 38	
3 195 194			6 189 194	

6,3,L	2 133 140	2 29 26	-14,4,L	8 43 50
	3 79 76	3 57 56		9 16* 6
8 56 61	4 89 93		1 56 47	10 15* 10
9 35 26	5 64 64	18,3,L	2 55 60	
10 52 51	6 47 45		3 25 31	-9,4,L
	7 34 42	0 16* 1	4 17* 25	
7,3,L	8 39 39	1 50 51	5 77 77	1 138 142
		2 38 33	6 17* 34	2 89 86
0 130 134	12,3,L		7 45 43	3 210 206
1 200 204		19,3,L	8 41 39	4 17* 24
2 86 81	0 130 129		9 15* 11	5 67 60
3 36 30	1 50 48	0 47 49		6 55 59
4 188 191	2 87 87	1 49 51	-13,4,L	7 17* 27
5 94 96	3 115 112			8 16* 20
6 17* 34	4 17* 17	-19,4,L	1 35 36	9 16* 20
7 88 91	5 76 67		2 93 92	10 15* 19
8 16* 18	6 23 17	3 21 12	3 66 66	
9 15* 21	7 74 69	4 29 25	4 27 33	-8,4,L
			5 25 24	
8,3,L	13,3,L	-18,4,L	6 28 21	1 127 127
			7 61 59	2 139 146
0 47 46	0 67 64	1 47 41	8 16* 12	3 82 85
1 91 93	1 17* 17	2 33 34	9 24 24	4 251 254
2 92 94	2 34 39	3 15* 24	10 30 31	5 36 29
3 55 63	3 17* 19	4 22 23		6 66 72
4 112 119	4 72 64	5 29 28	-12,4,L	7 61 59
5 100 108	5 46 50	6 33 30		8 57 63
6 53 57	6 44 41		1 36 36	9 46 45
7 64 65		-17,4,L	2 138 142	10 45 50
8 41 41	14,3,L		3 78 77	11 52 51
9 15* 15		1 16* 16	4 48 53	
		2 16* 24	5 17* 23	-7,4,L
9,3,L		3 15* 6	6 42 49	
		4 59 64	7 54 53	1 91 87
0 117 112	3 96 95	5 24 19	8 52 57	2 58 53
1 76 78	4 69 68	6 40 46	9 44 45	3 148 156
2 26 31	5 36 36	7 15* 18	10 36 33	4 117 112
3 139 139	6 29 28			5 120 120
4 120 118		-16,4,L	-11,4,L	6 47 49
5 163 161	15,3,L			7 17* 23
6 26 28		1 33 31	1 45 57	8 33 33
7 64 63	0 83 87	2 16* 33	2 31 23	9 16* 10
8 16* 16	1 48 48	3 61 61	3 129 124	10 46 42
	2 99 96	4 16* 21	4 80 80	11 32 28
10,3,L	3 50 51	5 15* 5	5 48 46	
	4 29 33	6 15* 21	6 36 39	-6,4,L
0 100 100	5 15* 14	7 15* 9	7 94 97	
1 87 90		8 38 39	8 57 59	1 58 55
2 141 148	16,3,L		9 50 46	2 52 48
3 135 133		-15,4,L	10 15* 29	3 110 108
4 25 28	0 70 68			4 153 160
5 50 50	1 35 37	1 35 39	-10,4,L	5 116 114
6 64 67	2 45 43	2 50 51		6 113 105
7 63 57	3 38 31	3 16* 17	1 46 39	7 74 84
8 31 26	4 33 32	4 16* 5	2 110 108	8 45 48
		5 36 37	3 53 52	9 38 47
11,3,L	17,3,L	6 46 46	4 88 90	10 34 35
		7 66 69	5 37 38	11 59 56
0 165 160	0 39 37	8 50 49	6 83 92	
1 110 99	1 93 99	9 22 16	7 94 99	

-5,4,L			4 96 96	2 82 78	2 50 58	3 32 35
			5 136 137	3 97 90	3 34 28	4 14* 18
1 84 84			6 17* 16	4 41 38	4 82 86	
2 109 106			7 111 114	5 93 94	5 32 38	16,4,L
3 30 38			8 31 31	6 135 138	6 81 78	
4 103 110			9 25 8	7 72 75	7 24 18	0 16* 18
5 33 24			10 71 69	8 70 66		1 43 41
6 119 123				9 15* 12	10,4,L	2 31 44
7 33 35		0,4,L				3 33 30
8 47 45				5,4,L	0 89 88	
9 26 13		0 224 227			1 34 39	17,4,L
10 41 37		1 94 89		0 159 164	2 62 54	
11 36 30		2 118 127		1 75 78	3 88 88	0 44 46
		3 16* 16		2 74 77	4 58 62	1 43 41
-4,4,L			4 39 54	3 95 96	5 16* 18	
		5 47 37		4 157 147	6 49 44	18,4,L
1 73 71		6 158 156		5 112 111	7 14* 23	
2 94 93		7 51 51		6 53 49		0 53 53
3 151 158		8 52 55		7 83 89	11,4,L	
4 92 99		9 57 53		8 31 34		-16,5,L
5 49 55		10 87 82		9 66 60	0 52 55	
6 112 109					1 17* 3	1 45 47
7 27 22		1,4,L		6,4,L	2 95 100	2 27 20
8 78 74					3 16* 5	3 15* 17
9 34 30		0 139 125		1 114 110	4 33 41	4 32 32
10 46 46		1 96 97		2 82 87	5 40 41	5 14* 4
11 28 29		2 48 45		3 29 31	6 29 27	
		3 88 85		4 93 100		-15,5,L
-3,4,L			4 63 67	5 134 146	12,4,L	
		5 52 56		6 17* 23		1 33 42
1 41 45		6 134 132		7 17* 21	0 93 98	2 34 37
2 165 173		7 131 141		8 15* 6	1 49 49	3 15* 6
3 143 132		8 124 122		9 46 49	2 17* 15	4 23 19
4 132 131		9 30 33			3 78 75	5 15* 26
5 71 73		10 22 19		7,4,L	4 34 34	6 35 33
6 137 137					5 43 40	
7 62 64		2,4,L		0 55 49	6 14* 14	-14,5,L
8 96 98				1 94 91		
9 98 97		0 36 39		2 58 61	13,4,L	1 23 23
10 34 38		1 50 42		3 129 126		2 25 10
11 14* 4		2 161 154		4 107 104	0 17* 12	3 50 50
		3 111 116		5 111 109	1 89 91	4 16* 29
-2,4,L			4 74 81	6 57 61	2 32 40	5 16* 14
		5 46 49		7 16* 17	3 53 50	6 25 25
1 141 147		6 120 133		8 29 26	4 27 32	7 39 41
2 176 169		7 105 108			5 15* 19	
3 86 83		8 17* 14		8,4,L		-13,5,L
4 59 67		9 30 25			14,4,L	
5 57 54		10 14* 13		0 50 48		1 16* 17
6 153 151				1 44 39	0 53 56	2 17* 21
7 61 62		3,4,L		2 118 116	1 38 42	3 42 47
8 95 100				3 53 54	2 24 25	4 39 31
9 35 34		0 95 92		5 113 112	3 16* 13	5 16* 17
10 16* 23		1 124 117		6 24 21	4 41 43	6 40 39
		2 148 138		7 42 38		7 27 17
-1,4,L				8 44 40	15,4,L	8 54 51
		4,4,L				
1 150 149				9,4,L	0 46 43	
2 63 76		0 44 28			1 39 42	
3 37 40		1 61 57		0 85 85	2 67 67	

-12,5,L			3 37 37	3 107 103	1 47 46	3 116 126
2 39 46	4 45 43	4 66 65	2 33 27	4 37 40	5 16* 10	6 37 36
3 28 19	5 92 95	5 39 41	3 114 124	4 74 76	5 75 67	6 61 60
4 51 56	6 63 63	6 57 58	5 75 67	6 16* 29	7 15* 23	8 15* 23
5 47 40	7 47 45	7 62 59	6 61 60	7 16* 29	8 15* 23	0 27 31
6 58 54	8 33 33	8 16* 18	7 16* 29	8 15* 23	0 27 31	1 55 55
7 37 40	9 48 49	9 58 58	8 15* 23	0 27 31	1 55 55	2 74 80
8 33 32	-6,5,L	-1,5,L	4,5,L	0 27 31	1 55 55	3 90 98
-11,5,L			1 47 50	1 46 46	0 26 31	4 25 17
1 73 72	2 161 159	2 93 97	0 26 31	1 17* 24	2 32 37	3 35 30
2 17* 18	3 52 56	3 87 87	1 17* 24	2 32 37	3 36 31	4 90 97
3 17* 3	4 57 54	4 78 76	2 32 37	3 36 31	4 90 97	5 65 61
4 63 70	5 78 83	5 72 76	3 36 31	4 90 97	5 65 61	6 51 55
5 65 63	6 61 64	6 68 68	4 90 97	5 65 61	6 51 55	7 48 49
6 55 52	7 17* 17	7 51 55	5 65 61	6 51 55	7 48 49	8 23 20
7 39 40	8 58 56	8 16* 26	6 51 55	7 48 49	8 23 20	0 124 121
8 15* 9	9 50 55	9 38 39	7 48 49	8 23 20	0 124 121	1 41 44
-10,5,L			2 64 68	3 82 83	4 30 29	5 33 38
1 53 53	2 27 24	2 96 107	0 17* 6	1 93 95	2 46 44	3 82 83
2 33 19	3 139 138	3 126 124	1 93 95	2 46 44	3 82 83	4 30 29
3 70 77	4 93 102	4 43 37	2 46 44	3 82 83	4 30 29	5 33 38
4 43 42	5 82 86	5 17* 23	3 82 83	4 30 29	5 33 38	0 17* 19
5 64 53	6 62 55	6 71 71	4 30 29	5 33 38	6 60 60	1 62 66
6 89 88	7 48 57	7 27 34	5 33 38	6 60 60	7 33 35	2 36 30
7 53 56	8 42 35	8 35 33	6 60 60	7 33 35	8 60 60	3 38 33
8 31 25	9 15* 23	9 56 49	7 33 35	8 60 60	0 17* 19	1 62 66
9 45 41	-4,5,L	1,5,L	6,5,L	12,5,L	0 48 56	1 16* 15
1 56 51	2 117 115	1 77 88	0 131 131	0 48 56	1 16* 15	2 16* 13
2 54 54	3 116 124	2 73 86	1 35 40	1 16* 15	2 16* 13	3 36 24
3 100 102	4 122 125	3 17* 24	2 17* 14	2 16* 13	3 36 24	4 15* 15
4 68 64	5 18* 14	4 46 47	3 17* 22	3 36 24	4 15* 15	0 60 64
5 84 83	6 95 83	5 17* 13	4 55 53	4 15* 15	0 60 64	1 25 16
6 80 75	7 17* 31	6 38 40	5 17* 18	0 60 64	1 25 16	2 37 30
7 34 45	8 17* 26	7 40 43	6 37 28	1 25 16	2 37 30	3 31 38
8 50 46	9 54 54	8 15* 17	7 72 68	2 37 30	3 31 38	0 60 64
9 15* 22	-3,5,L	2,5,L	7,5,L	14,5,L	0 43 45	1 30 40
1 50 32	2 116 121	0 112 106	0 87 93	0 43 45	1 30 40	2 15* 25
2 74 68	3 149 156	1 64 55	1 62 58	1 30 40	2 15* 25	0 33 37
3 47 46	4 26 34	2 28 19	2 74 68	0 33 37	1 48 45	0 33 37
4 54 53	5 29 37	3 60 59	3 39 37	1 48 45	0 33 37	1 48 45
5 27 33	6 39 34	4 50 53	4 17* 12	0 33 37	1 48 45	0 33 37
6 25 26	7 114 121	5 71 71	5 33 32	0 33 37	1 48 45	0 33 37
7 17* 25	8 26 19	6 38 25	6 45 39	0 33 37	1 48 45	0 33 37
8 40 38	9 38 37	7 16* 11	7 40 41	0 33 37	1 48 45	0 33 37
9 28 27	-2,5,L	3,5,L	8,5,L	0 33 37	1 48 45	0 33 37
1 91 94	2 136 132	0 129 133	0 77 83	0 33 37	1 48 45	0 33 37
			1 17* 12	0 33 37	1 48 45	0 33 37
			2 61 70	0 33 37	1 48 45	0 33 37

-12,6,L			-7,6,L			4 52 51			7 14* 22			2 16* 16		
						5 38 47						3 47 48		
1 22* 7			1 50 49			6 61 53			2,6,L			4 45 40		
2 25* 28			2 56 54			7 15* 20			0 76 70			5 22 12		
3 43 18			3 32 29						1 91 95			7,6,L		
4 34 38			4 31 31			-2,6,L			2 17* 22			0 38 34		
			5 16* 10			1 39 33			3 77 87			1 42 43		
-11,6,L			6 44 45			2 53 55			4 29 26			2 31 16		
1 33 36			7 24 26			3 17* 20			5 16* 24			3 33 32		
2 19* 46						4 64 63			6 15* 15			4 30 39		
3 20* 33			-6,6,L			5 54 54			3,6,L			8,6,L		
4 51 49			1 71 81			6 26 22			0 17* 6			0 48 52		
5 34 36			2 30 43			7 15* 8			1 73 73			1 26 26		
			3 17* 6						2 61 65			2 45 42		
-10,6,L			4 31 30			-1,6,L			3 57 53			3 15* 9		
1 46 51			5 16* 3			1 18* 23			4 16* 16			4 27 30		
2 16* 11			6 30 26			2 35 31			5 32 31			9,6,L		
3 43 56			7 15* 15			3 70 70			6 27 29			0 67 69		
4 27 25			-5,6,L			4 70 68						1 33 33		
5 15* 23			1 87 89			5 30 24			4,6,L			2 23 19		
6 41 39			2 25 30			6 16* 18			0 115 115			3 52 56		
			3 55 61			7 15* 16			1 17* 8			10,6,L		
-9,6,L			4 34 35			0,6,L			2 17* 14			0 40 45		
1 33 38			5 16* 10			0 52 55			3 101 98			1 15* 10		
2 16* 28			6 29 38			1 70 78			4 27 28			2 14* 21		
3 16* 15			7 15* 15			2 17* 23			5 26 19			11,6,L		
4 25 14						3 17* 10			6 39 40			0 46 41		
5 15* 16			-4,6,L			4 33 34			5,6,L			1 46 41		
6 15* 12			1 92 93			5 52 51			0 17* 16			2 14* 19		
			2 29 29			6 26 25			1 17* 6			12,6,L		
-8,6,L			3 26 30			7 25 27			2 52 55			0 31 30		
1 66 63			4 35 31			1,6,L			3 46 39					
2 30 26			5 51 50						4 71 66					
3 43 51			6 30 26			0 45 45			5 41 35					
4 16* 2			7 24 19			1 81 82			6,6,L					
5 25 28						2 86 85			0 17* 18					
6 33 33			-3,6,L			3 52 62			1 57 54					
7 35 40			1 53 55			4 17* 25								
			2 89 89			5 28 29								
			3 32 34			6 15* 24								

Tabelle A7: Atomparameter und Temperaturfaktoren von 2,3,4-Tri-O-benzoyl-β-D-xylopyranosylfluorid

Anisotroper Temperaturfaktor: $\exp[-2\pi^2(U_1^2 h_a^2 x_a^2 + U_{22}^2 k_b^2 x_b^2 + U_{33}^2 l_c^2 x_c^2 + 2U_{12} h_a k_b x_a x_b + 2U_{13} h_a l_c x_a x_c + 2U_{23} k_b l_c x_b x_c)]$

Isotroper Temperaturfaktor: $\exp[-2\pi^2 U(2\sin^2(\lambda)/\lambda^2)]$, Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
F(1)	0,0024(2)	0,9995(3)	0,6182(2)	7,7(2)	8,1(2)	7,7(1)	1,6(1)	1,4(1)	2,9(1)
C(1)	0,0288(4)	0,9978(4)	0,7111(4)	5,1(2)	7,9(3)	7,6(3)	0,3(2)	1,5(2)	2,0(2)
C(2)	0,1169(4)	0,7973(4)	0,6807(4)	6,3(2)	5,7(2)	5,6(2)	-0,5(2)	1,1(2)	0,8(2)
O(20)	0,1190(3)	0,6770(3)	0,7535(3)	5,1(2)	6,2(2)	5,9(2)	-1,0(1)	1,1(1)	0,7(1)
C(21)	0,0204(4)	0,9900(4)	0,6970(4)	5,4(2)	6,6(2)	7,4(2)	-0,1(2)	1,8(2)	-1,1(2)
O(21)	-0,0612(3)	0,6092(3)	0,5903(3)	7,4(2)	9,1(2)	8,3(2)	-1,0(2)	0,0(2)	0,4(2)
C(22)	0,0295(3)	0,760(4)	0,7838(4)	5,0(2)	5,9(2)	7,6(2)	-0,5(2)	2,7(2)	-0,2(2)
C(23)	-0,0584(4)	0,5752(4)	0,7377(5)	6,8(3)	6,3(2)	10,3(3)	-1,5(2)	3,2(2)	-1,2(2)
C(24)	-0,0581(5)	0,2667(5)	0,8160(6)	9,0(3)	7,2(3)	13,0(3)	-1,6(3)	4,3(3)	-1,1(3)
C(25)	0,0290(6)	0,2638(4)	0,9450(6)	11,1(4)	5,2(2)	14,4(5)	0,4(2)	8,1(4)	0,8(6)
C(26)	0,1174(5)	0,3637(5)	0,9924(5)	8,6(3)	7,3(3)	8,4(3)	1,2(2)	3,1(2)	1,3(2)
C(27)	0,1189(4)	0,4704(4)	0,9126(4)	6,7(2)	6,5(2)	7,8(3)	-0,3(2)	2,7(2)	0,5(2)
C(3)	0,2544(3)	0,8412(3)	0,7261(3)	5,7(2)	5,3(1)	5,4(2)	0,4(2)	1,7(2)	1,4(1)
O(30)	0,2702(2)	0,9365(2)	0,6332(2)	6,5(2)	5,3(1)	5,2(1)	-0,0(1)	2,6(1)	0,7(1)
C(31)	0,2972(3)	0,8867(3)	0,5320(3)	4,2(2)	6,0(2)	4,7(2)	-0,1(1)	1,3(1)	0,4(1)
O(31)	0,3000(3)	0,7681(2)	0,5130(3)	7,8(2)	5,4(1)	6,5(2)	-0,7(1)	2,7(1)	-0,3(1)
C(32)	0,3216(3)	0,9911(3)	0,4494(3)	4,1(2)	5,6(2)	4,7(2)	0,2(1)	1,0(1)	0,5(1)
C(33)	0,3568(4)	0,9492(4)	0,3446(3)	5,6(2)	7,1(2)	5,2(2)	0,3(2)	1,9(2)	0,3(2)
C(34)	0,3819(4)	1,0452(4)	0,2673(3)	6,1(2)	9,3(3)	4,8(2)	0,6(2)	2,1(2)	0,7(2)
C(35)	0,3724(4)	1,1779(5)	0,2913(4)	6,2(2)	9,1(3)	6,0(2)	-0,2(2)	2,0(2)	2,1(2)
C(36)	0,3372(4)	1,2175(4)	0,3937(4)	7,3(3)	5,6(2)	7,0(2)	-0,1(2)	2,6(2)	1,0(2)
C(37)	0,3134(4)	1,1251(5)	0,4740(3)	6,0(2)	5,9(2)	5,3(2)	-0,6(2)	2,6(2)	0,3(1)
C(4)	0,5006(3)	0,9169(3)	0,8580(3)	5,3(2)	5,6(2)	4,9(2)	-0,2(1)	1,6(1)	0,8(1)
O(40)	0,3334(2)	0,8219(2)	0,9647(2)	4,8(1)	7,1(2)	5,3(1)	1,0(1)	1,7(1)	1,3(1)
C(41)	0,4562(3)	0,7760(4)	1,0118(4)	5,1(2)	6,1(2)	6,1(2)	0,2(2)	2,2(2)	0,4(2)

Tabelle A7: Fortsetzung

Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
O(41)	0,5336(3)	0,8080(3)	0,9664(3)	5,9(2)	12,2(3)	8,2(2)	1,2(2)	3,6(2)	3,7(2)
C(42)	0,4824(3)	0,6833(3)	1,1246(3)	5,5(2)	5,2(2)	5,3(2)	1,1(1)	1,8(2)	0,3(1)
C(43)	0,3873(3)	0,6467(3)	1,1699(3)	5,1(2)	5,8(2)	5,4(2)	-0,5(2)	1,8(2)	0,5(1)
C(44)	0,4180(4)	0,5605(4)	1,2765(4)	7,8(3)	7,4(2)	6,7(2)	0,2(2)	2,8(2)	1,9(2)
C(45)	0,5413(4)	0,5114(4)	1,3370(4)	8,3(3)	6,0(2)	6,5(2)	1,2(2)	1,8(2)	1,9(2)
C(46)	0,5362(5)	0,5481(5)	1,2925(5)	7,7(3)	8,1(3)	8,6(3)	2,4(2)	2,7(2)	2,3(2)
C(47)	0,6059(4)	0,6334(4)	1,1852(4)	6,0(2)	7,8(3)	7,5(2)	1,0(2)	3,1(2)	2,0(2)
C(5)	0,2006(4)	1,0115(4)	0,8672(4)	6,5(2)	6,2(2)	6,4(2)	0,7(2)	2,3(2)	0,1(2)
O(5)	0,0766(3)	0,9481(3)	0,8361(3)	7,1(2)	7,1(2)	7,3(2)	1,7(1)	2,9(1)	1,8(1)
F(101)	0,8090(3)	-0,1144(2)	0,2077(3)	9,3(2)	6,9(1)	8,7(2)	1,2(1)	3,3(1)	1,5(1)
C(101)	0,8033(4)	-0,0027(4)	0,1296(4)	7,7(3)	6,2(2)	6,6(2)	0,8(2)	2,3(2)	1,9(2)
C(102)	0,6985(3)	0,0870(4)	0,1453(3)	5,5(2)	6,2(2)	5,4(2)	0,3(2)	1,5(2)	1,9(2)
O(120)	0,6677(3)	0,1808(3)	0,0364(3)	5,3(2)	6,7(2)	5,5(2)	-0,0(1)	2,1(1)	1,9(1)
C(121)	0,5430(3)	0,2233(4)	-0,0130(3)	5,2(2)	6,2(2)	4,7(2)	0,2(2)	1,7(1)	0,7(1)
O(121)	0,4639(3)	0,1871(3)	0,0295(3)	6,0(2)	10,2(2)	8,5(2)	0,8(2)	3,7(1)	3,7(2)
C(122)	0,5175(3)	0,3160(3)	-0,1261(3)	5,2(2)	6,1(2)	4,7(2)	+0,0(2)	1,7(1)	0,3(1)
C(123)	0,6112(4)	0,3519(4)	-0,1730(4)	6,4(2)	6,3(2)	5,6(2)	1,1(2)	2,3(2)	1,0(2)
C(124)	0,5832(4)	0,4822(4)	-0,2783(4)	8,2(3)	6,7(2)	6,9(2)	-0,1(2)	3,2(2)	1,0(2)
C(125)	0,4614(5)	0,4872(4)	-0,3388(4)	10,6(4)	7,0(3)	6,7(2)	1,3(2)	3,7(2)	1,6(2)
C(126)	0,3654(5)	0,4496(5)	-0,2967(5)	7,8(3)	8,5(3)	7,5(3)	3,7(2)	1,1(2)	1,9(2)
C(127)	0,3907(4)	0,3628(5)	-0,1899(4)	6,5(2)	8,6(3)	8,1(3)	1,8(2)	2,7(2)	1,6(2)
C(128)	0,7407(3)	0,1614(3)	0,2749(3)	6,1(2)	6,4(2)	6,0(2)	0,8(2)	2,0(2)	1,0(2)
O(130)	0,7284(2)	0,0660(2)	0,3668(2)	6,6(2)	5,7(1)	5,3(1)	0,6(1)	2,8(1)	1,5(1)
O(131)	0,7026(3)	0,2339(3)	0,4923(2)	8,3(2)	5,8(2)	6,1(1)	-0,1(1)	2,6(1)	0,6(1)
C(131)	0,7046(4)	0,1173(4)	0,4719(4)	4,7(2)	5,3(2)	4,9(2)	0,3(2)	1,0(2)	0,5(2)
C(132)	0,6805(5)	0,0099(5)	0,5521(5)	4,0(2)	6,5(2)	3,7(2)	-0,3(1)	0,7(1)	0,6(1)
C(133)	0,6429(4)	0,1070(4)	0,6552(3)	5,9(2)	7,0(2)	4,8(2)	-0,9(2)	1,3(2)	-0,8(2)
C(134)	0,6181(4)	-0,0479(5)	0,7339(4)	6,9(2)	9,3(3)	4,9(2)	-0,7(2)	2,5(2)	0,6(2)
C(135)	0,6285(4)	-0,1797(4)	0,7086(4)	6,5(2)	8,0(3)	5,9(2)	-0,8(2)	2,3(2)	2,5(2)

Tabelle A7: Fortsetzung

Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
C(136)	0,6630(4)	-0,2186(4)	0,6048(4)	7,8(3)	6,7(2)	7,9(3)	0,4(2)	3,3(2)	2,3(2)
C(137)	0,6907(4)	-0,1230(4)	0,5265(4)	6,1(2)	6,4(2)	6,0(2)	0,8(2)	2,0(2)	1,0(2)
C(104)	0,8829(3)	0,2057(4)	0,3244(3)	4,9(2)	7,4(2)	5,5(2)	-0,1(2)	1,7(2)	1,6(2)
O(140)	0,8819(2)	0,3241(3)	0,2498(3)	5,5(1)	6,5(2)	6,7(1)	-0,9(1)	1,6(1)	1,2(1)
C(141)	0,9797(4)	0,4092(4)	0,3033(4)	5,2(2)	7,1(2)	7,0(2)	-0,9(2)	2,0(2)	-0,1(2)
O(141)	1,0635(3)	0,3914(4)	0,4107(3)	8,0(2)	9,9(2)	7,8(2)	-1,8(2)	-0,9(2)	-0,2(2)
C(142)	0,9723(3)	0,5235(4)	0,2141(4)	5,1(2)	5,4(2)	8,0(2)	-0,5(2)	2,8(2)	-1,4(2)
C(143)	1,0611(4)	0,6268(4)	0,2590(5)	5,6(2)	7,0(3)	11,4(4)	-1,3(2)	2,8(2)	-2,2(3)
C(144)	1,0574(4)	0,7274(4)	0,1743(6)	7,1(3)	5,5(2)	16,5(5)	-2,4(2)	7,0(3)	-1,6(3)
C(145)	0,9689(5)	0,7323(4)	0,0487(6)	8,7(3)	6,4(3)	13,7(3)	0,2(2)	7,2(3)	1,8(3)
C(146)	0,8792(5)	0,6330(5)	0,0031(5)	8,0(3)	7,6(3)	10,3(3)	-0,9(2)	4,3(3)	1,5(2)
C(147)	0,8805(4)	0,5301(4)	0,0863(4)	5,6(2)	6,3(2)	8,6(3)	-1,2(2)	2,7(2)	0,4(2)
C(105)	0,9704(4)	0,1025(4)	0,3019(4)	5,5(2)	8,3(3)	7,8(3)	1,6(2)	1,3(2)	2,4(2)
O(105)	0,9207(3)	0,0532(3)	0,1670(3)	6,1(2)	8,3(2)	7,9(2)	1,5(1)	3,2(1)	1,5(1)

Tabelle A7: Fortsetzung

	x	y	z	$U(x^2 \times 10^2)$
H(1)	-0,055(4)	0,855(4)	0,703(4)	6(1)
H(2)	0,084(3)	0,782(3)	0,596(4)	5(1)
H(23)	-0,134(6)	0,394(6)	0,651(6)	14(2)
H(24)	-0,113(6)	0,191(6)	0,783(6)	12(2)
H(25)	0,024(5)	0,195(5)	1,014(5)	11(2)
H(26)	0,172(5)	0,364(4)	1,068(5)	8(1)
H(27)	0,200(4)	0,532(4)	0,944(4)	7(1)
H(3)	0,310(3)	0,764(3)	0,728(3)	5(1)
H(33)	0,382(4)	0,848(4)	0,343(4)	7(1)
H(34)	0,399(4)	1,020(5)	0,188(5)	9(1)
H(35)	0,385(3)	1,232(4)	0,234(4)	5(1)
H(36)	0,327(4)	1,319(5)	0,411(5)	9(1)
H(37)	0,291(4)	1,154(4)	0,548(4)	6(1)
H(4)	0,382(4)	0,968(3)	0,874(3)	6(1)
H(43)	0,301(4)	0,669(4)	1,128(4)	7(1)
H(44)	0,353(3)	0,538(3)	1,307(3)	5(1)
H(45)	0,564(4)	0,453(5)	1,418(5)	9(1)
H(46)	0,722(5)	0,513(5)	1,322(5)	11(2)
H(47)	0,665(4)	0,661(4)	1,157(4)	8(1)
H(51)	0,225(4)	1,057(4)	0,953(4)	7(1)
H(52)	0,181(4)	1,092(5)	0,804(5)	10(1)
H(101)	0,778(4)	-0,026(4)	0,024(4)	9(1)
H(102)	0,621(3)	0,031(3)	0,140(3)	5(1)
H(123)	0,689(3)	0,305(3)	-0,137(3)	4(1)
H(124)	0,657(5)	0,464(5)	-0,312(5)	11(2)
H(125)	0,455(5)	0,563(5)	-0,403(5)	10(1)
H(126)	0,276(5)	0,476(5)	-0,346(5)	10(1)
H(127)	0,326(5)	0,334(5)	-0,151(5)	9(1)
H(103)	0,690(3)	0,240(3)	0,265(3)	4(1)
H(133)	0,642(3)	0,126(3)	0,674(3)	5(1)
H(134)	0,587(4)	-0,015(4)	0,800(4)	6(1)
H(135)	0,596(5)	-0,254(5)	0,753(5)	10(1)
H(136)	0,686(4)	-0,304(5)	0,592(4)	8(1)
H(137)	0,717(4)	-0,150(4)	0,458(4)	8(1)
H(104)	0,914(3)	0,238(4)	0,430(4)	6(1)
H(143)	1,122(5)	0,626(5)	0,350(5)	10(2)
H(144)	1,116(5)	0,798(5)	0,203(5)	10(2)
H(145)	0,956(4)	0,810(4)	0,000(4)	7(1)
H(146)	0,805(5)	0,631(5)	-0,090(5)	12(2)
H(147)	0,832(4)	0,448(4)	0,057(4)	7(1)
H(151)	1,051(5)	0,135(5)	0,313(4)	9(1)
H(152)	0,977(4)	0,025(4)	0,356(4)	7(1)

Tabelle A8 : Beobachtete und berechnete Strukturaktoren von
2,3,4-Tri-O-benzoyl- β -D-xylopyranosylfluorid

0, < -10	9 45 42	10 2 19	6 45 43	3 33 32
	10 9* 7	11 17 18	7 60 62	4 47 41
1 96 90		12 9* 4	8 44 45	5 29 26
2 123 117	0, < -5		9 50 55	6 50 89
3 78 76		0, < -1	10 24 27	7 134 135
4 73 69	1 257 262		11 16 13	8 11* 4
5 10* 9	2 94 91	1 26 28	12 15 11	9 28 29
6 9* 11	3 98 95	2 427 438		10 10* 13
7 9* 6	4 75 78	3 94 98	0, < , 3	
	5 135 129	4 120 128		0, < , 7
0, < , -9	6 10* 8	5 89 85	0 253 265	
	7 23 22	6 331 330	1 235 233	0 129 126
1 28 30	8 38 44	7 28 30	2 34 31	1 24 28
2 97 99	9 18 21	8 18 22	3 543 543	2 135 134
3 65 63	10 21 20	9 170 165	4 230 229	3 53 55
4 62 61	11 19 15	10 11* 7	5 199 190	4 20 24
5 40 37		11 22 20	6 40 40	5 109 105
6 10* 2	0, < , -4	12 16 15	8 56 59	6 45 46
7 19 19			9 67 68	7 42 45
8 9* 10	1 77 80	0, < , 0	10 28 25	8 10* 13
	2 254 258		11 18 19	9 24 27
0, < , -8	3 443 433	2 158 160		10 9* 8
	4 253 254	3 60 55	0, < , 4	
1 132 130	5 171 159	4 49 45		0, < , 8
2 73 72	6 109 110	5 161 162	0 242 242	
3 122 120	7 93 95	6 70 68	1 234 288	0 60 60
4 11* 12	8 47 48	7 143 137	2 471 469	1 18 18
5 10* 14	9 15 9	8 19 21	3 195 193	2 99 103
6 45 44	10 45 44	9 30 32	4 49 49	3 11* 12
7 52 52	11 9* 4	10 11* 4	5 215 217	4 40 38
8 10* 10		11 10* 12	6 41 37	5 45 42
9 9* 5	0, < , -3	12 9* 4	7 23 13	6 28 31
			8 21 24	7 73 72
0, < , -7	1 116 113	0, < , 1	9 50 52	8 31 32
	2 96 96		10 10* 10	9 9* 15
1 33 31	3 197 193	1 512 523	11 9* 9	
2 146 139	4 151 149	2 1021 1097		0, < , 9
3 34 40	5 287 257	3 110 108	0, < , 5	
4 179 173	6 88 98	4 97 95		0 64 64
5 71 72	7 145 145	5 55 56	1 227 219	1 67 67
6 20 19	8 174 170	6 61 62	2 48 49	2 43 42
7 39 43	9 90 79	7 45 46	3 228 224	3 23 22
8 35 30	10 10* 11	8 104 108	4 10* 6	4 11* 13
9 26 24	11 21 15	9 72 69	5 200 197	5 27 22
10 14 11		10 41 42	6 55 54	6 59 61
	0, < , -2	11 59 69	7 111 112	7 10* 7
0, < , -5		12 32 28	8 11* 6	8 25 29
	1 351 354		9 32 33	
1 87 84	2 247 246	0, < , 2	10 34 33	0, < , 10
2 159 155	3 115 120		11 14 14	
3 130 127	4 153 146	0 422 421		0 11* 17
4 67 63	5 274 271	1 986 934	0, < , 6	1 48 46
5 58 59	6 65 63	2 688 582		2 23 22
6 26 24	7 91 92	3 266 262	0 188 184	3 34 30
7 19 17	8 139 135	4 146 148	1 222 212	4 27 33
8 28 33	9 32 31	5 105 105	2 85 80	

0, <, 10	0	35	37	-7	24	20	1	223	213	5	79	85
	1	25	23	-6	10*	7	2	327	311	6	115	112
5 36 38	2	44	45	-5	10*	8	3	210	201	7	85	89
6 29 32	3	79	78	-4	41	42	4	172	169	8	190	189
7 9* 3	4	22	20	-3	35	32	5	10*	12	9	89	92
	5	10*	12	-2	72	68	6	142	135	10	10*	11
0, <, 11	6	30	33	-1	91	92	7	51	63	11	10*	9
	7	35	32	0	92	91	8	34	35			
0 18 21				1	9*	14	9	44	45	1, <, -2		
1 10* 4	1, <, -9			2	85	87	10	10*	11			
2 10* 2				3	241	240	11	9*	13	-12	9*	6
3 10* 6	-8	9*	6	4	65	65				-11	10*	14
4 9* 9	-7	38	37	5	32	35	1, <, -4			-10	111	109
5 9* 8	-6	27	22	6	21	20				-9	38	40
	-5	15	15	7	19	23	-11	40	40	-8	10*	14
0, <, 12	-4	53	49	9	10*	7	-10	46	49	-7	10*	5
	-3	17	14	10	9*	9	-9	16	10	-6	125	119
0 25 21	-2	10*	12				-8	35	35	-5	70	72
1 9* 3	-1	25	23	1, <, -5			-7	35	34	-4	159	155
2 14 16	0	62	60				-6	116	114	-3	299	296
	1	149	145	-10	9*	7	-5	283	285	-2	143	145
1, <, -12	2	42	38	-9	10*	6	-4	85	79	-1	301	292
	3	125	125	-8	17	8	-3	433	417	0	675	712
-3 37 36	4	11*	14	-7	72	77	-2	79	75	1	673	712
-2 9* 7	5	56	51	-6	171	170	-1	207	203	2	257	265
-1 9* 5	6	10*	12	-5	51	53	0	201	193	3	115	118
0 37 38	7	37	39	-4	20	18	1	120	115	4	114	114
1 25 29	8	9*	4	-3	23	22	2	123	115	5	151	153
2 9* 11				-2	152	143	3	44	43	6	74	77
3 9* 3	1, <, -9			-1	129	127	4	526	512	7	45	46
				0	220	209	5	251	248	8	67	65
1, <, -11	-9	16	13	1	81	80	6	208	207	9	60	63
	-8	63	62	2	127	115	7	119	123	10	20	21
-6 8* 9	-7	10*	12	3	64	62	8	48	50	11	10*	10
-5 28 28	-6	59	70	4	167	163	9	10*	11	12	9*	2
-4 9* 10	-5	30	25	5	139	133	10	76	75			
-3 29 30	-4	33	30	6	44	40	11	9*	4	1, <, -1		
-2 15 15	-3	46	43	7	10*	6						
-1 10* 3	-2	65	67	8	32	38	1, <, -3			-12	16	20
0 52 46	-1	143	144	9	39	44				-11	23	20
1 42 41	0	45	41	10	13	11	-11	25	25	-10	82	80
2 56 57	1	52	51				-10	46	50	-9	52	53
3 10* 2	2	46	46	1, <, -5			-9	65	67	-8	64	69
4 19 20	3	149	150				-8	15	20	-7	42	40
5 9* 12	4	39	36	-11	19	23	-7	29	23	-6	51	63
6 13 9	5	58	52	-10	9*	10	-6	25	25	-5	123	115
	6	17	19	-9	19	16	-5	121	119	-4	251	247
1, <, -10	7	55	58	-8	21	21	-4	360	362	-3	156	155
	8	10*	8	-7	10*	6	-3	205	212	-2	369	382
-7 19 18	9	33	31	-6	47	46	-2	383	384	-1	306	325
-6 14 13				-5	58	56	-1	104	103	1	53	51
-5 22 24	1, <, -7			-4	52	54	0	128	121	2	189	202
-4 10* 5				-3	162	159	1	399	405	3	346	349
-3 47 51	-10	8*	4	-2	440	426	2	205	203	4	227	230
-2 59 57	-9	35	37	-1	472	458	3	550	551	5	213	224
-1 35 35	-8	37	41	0	172	161	4	304	302			

1, <, -1	5	96	90	9	25	24	1, <, 5	0	41	39
6 87 92	7	17	19	10	17	16		1	75	72
7 114 116	8	57	59	11	9*	9	-10 9*	2	109	107
8 70 71	9	11*	4				-9 10*	3	11*	10
9 105 109	10	87	95		1, <, 4		-8 21	19	4	11*
10 10*	11	17	23				-7 19	19	5	15
11 15 13	12	15	15	-11	9*	8	-6 50	52	5	79
12 22 21				-10	10*	4	-5 122	124	7	38
	1, <, 2			-9	42	42	-4 45	43	8	9*
				-8	41	40	-3 23	20		
1, <, 0	-11	10*	7	-7	79	76	-2 22	24	1, <, 9	
	-10	10*	11	-6	10*	17	-1 30	27		
-12 9*	9	-9	35	34	-5	45	37	0 110	109	-7 9*
-11 68 55	-8	49	50	-4	101	94	1 326	314	-6	37
-10 25 23	-7	115	114	-3	354	351	2 122	120	-5	10*
-9 21 20	-6	88	85	-2	97	95	3 39	39	-4	10*
-8 85 85	-5	152	144	-1	481	470	4 34	35	-3	65
-7 22 20	-4	378	375	0	32	29	5 134	125	-2	65
-5 160 156	-3	219	219	1	151	147	6 11*	5	-1	11*
-4 255 254	-2	211	212	2	243	241	7 49	53	0	52
-3 361 369	-1	164	160	3	157	156	8 58	62	1	20
-2 144 147	0	126	122	4	168	164	9 34	35	2	22
-1 559 510	1	112	112	5	223	226	10 9*	2	3	11*
1 189 198	2	653	655	6	179	184			4	31
2 475 495	3	185	191	7	10*	8	1, <, 7		5	10*
3 309 329	4	250	253	8	11*	9			5	35
4 112 107	5	297	283	9	16	15	-9 16	15	7	33
5 70 73	6	38	34	10	17	17	-8 17	15		
6 33 34	7	25	27	11	9*	5	-7 50	49	1, <, 10	
7 103 107	8	37	30				-6 36	38		
8 89 89	9	16	17	1, <, 5			-5 134	134	-5	28
9 96 95	10	39	38				-4 45	43	-5	18
10 22 22	11	56	58	-10	15	19	-3 10*	7	-4	22
11 20 22				-9	28	31	-2 45	44	-3	25
12 9* 11	1, <, 3			-8	34	34	-1 42	42	-2	53
				-7	52	52	0 45	47	-1	64
1, <, 1	-11	50	45	-6	40	44	1 30	32	0	34
	-10	15	14	-5	111	112	2 28	29	1	51
-12 9*	2	-9	50	49	-4	66	62	3 67	67	2
-11 10*	5	-8	42	39	-3	116	115	4 86	84	3
-10 29 29	-7	54	53	-2	182	186	5 38	34	4	26
-9 16 10	-6	22	17	-1	228	214	6 160	155	5	9*
-8 22 19	-5	48	47	0	53	54	7 34	35	5	9*
-7 34 32	-4	94	92	1	140	133	8 21	20		
-6 59 58	-3	220	215	2	15	16	9 29	34	1, <, 11	
-5 262 256	-2	193	185	3	43	38				
-4 322 317	-1	94	94	4	24	26	1, <, 9		-4	13
-3 221 228	0	52	51	5	71	72			-3	14
-2 78 93	1	66	70	6	72	76	-8 9*	12	-2	15
-1 352 350	2	244	240	7	124	124	-7 10*	13	-1	10*
0 438 432	3	275	281	8	11*	8	-6 55	69	0	10*
1 130 132	4	251	252	9	10*	10	-5 38	40	1	26
2 711 732	5	42	43	10	57	57	-4 36	34	2	15
3 468 471	6	143	138				-3 106	107	3	18
4 68 54	7	47	50				-2 11*	12	4	9*
5 399 394	8	39	39				-1 11*	13		

2, <, -12			0	27	25	2, <, -5			-7	77	79	-4	73	70
			1	113	114				-6	57	58	-3	181	182
-4	31	30	2	173	155	-10	9*	5	-5	42	37	-2	957	979
-3	9*	19	3	293	279	-9	10*	14	-4	133	132	-11	072	1123
-2	31	30	4	53	53	-8	43	45	-3	135	124	0	373	359
-1	18	13	5	50	55	-7	51	52	-2	249	238	1	323	332
0	9*	9	6	10*	13	-6	181	180	-1	73	74	2	96	103
1	9*	12	7	32	35	-5	125	128	0	115	119	3	102	107
2	24	21	8	20	20	-4	129	129	1	160	158	4	85	82
3	23	23				-3	44	42	2	172	169	5	202	203
4	20	19	2, <, -8			-2	45	41	3	291	282	5	80	83
						-1	117	113	4	214	210	7	20	14
2, <, -11			-9	9*	10	0	94	84	5	85	89	9	48	85
			-8	10*	6	1	63	66	6	73	75	9	17	19
-6	9*	8	-7	22	23	2	78	80	7	49	45	10	27	28
-5	17	18	-6	93	92	3	40	40	8	61	61	11	10*	11
-4	16	13	-5	10*	11	4	108	107	9	26	27	12	9*	4
-3	15	16	-4	55	55	5	36	36	10	10*	12			
-2	10*	5	-3	57	55	6	25	24	11	24	22	2, <, -1		
-1	39	35	-2	35	34	7	23	19						
0	10*	11	-1	23	23	8	15	17	2, <, -3			-12	21	20
1	25	24	0	94	78	9	48	48				-11	10*	4
2	10*	12	1	55	54	10	19	18	-11	37	35	-10	97	91
3	52	51	2	10*	12				-10	53	49	-9	15	17
4	31	31	3	59	50	2, <, -5			-9	40	39	-8	33	33
5	9*	3	4	42	44				-8	78	77	-7	58	59
6	9*	13	5	10*	11	-11	20	15	-7	26	25	-6	228	214
			6	35	37	-10	27	25	-5	70	63	-5	147	137
2, <, -10			7	50	55	-9	22	20	-5	90	93	-4	129	128
			8	10*	3	-8	63	63	-4	140	133	-3	349	349
-7	23	20	9	37	35	-7	56	54	-3	103	104	-2	529	523
-6	10*	13				-6	37	35	-2	126	125	-1	338	344
-5	10*	4	2, <, -7			-5	56	57	-1	287	284	0	154	155
-4	10*	9				-4	88	84	0	523	532	1	599	529
-3	29	32	-10	9*	8	-3	9*	12	1	91	87	2	428	450
-2	16	14	-9	29	30	-2	90	91	2	207	210	3	45	45
-1	24	22	-8	48	47	-1	238	238	3	219	219	4	159	158
0	67	53	-7	57	71	0	111	109	4	485	480	5	28	27
1	75	74	-6	91	99	1	20	23	5	58	64	5	88	92
2	160	157	-5	99	95	2	153	144	6	53	61	7	122	123
3	43	44	-4	50	50	3	154	142	7	79	79	8	167	158
4	71	71	-3	73	71	4	218	206	8	26	25	9	53	54
5	10*	9	-2	200	199	5	328	325	9	88	88	10	44	44
6	18	19	-1	78	70	6	52	49	10	56	55	11	10*	6
7	9*	9	0	119	121	7	19	18	11	10*	10	12	9*	2
			1	38	36	8	11*	11						
2, <, -9			2	43	42	9	47	45	2, <, -2			2, <, 0		
			3	61	63	10	15	16						
-8	9*	7	4	48	44	11	9*	5	-12	9*	12	-12	8*	4
-7	55	52	5	30	35				-11	24	20	-11	9*	10
-6	19	18	6	28	30	2, <, -4			-10	27	19	-10	10*	7
-5	10*	11	7	46	50				-9	29	25	-9	10*	14
-4	59	59	8	22	27	-11	9*	8	-8	59	70	-8	10*	5
-3	49	47	9	10*	5	-10	10*	6	-7	23	25	-7	65	53
-2	10*	3	10	23	20	-9	21	17	-6	91	93	-6	31	33
-1	74	71				-8	18	17	-5	133	125			

2, < 0	-5	17	18	-1	50	45	7	11*	13	0	22	21
	-4	48	51	0	62	64	8	25	24	1	20	22
-5 93 45	-3	89	93	1	54	65	9	9*	13	2	26	25
-4 93 90	-2	211	207	2	91	89	10	29	34	3	35	30
-3 305 308	-1	213	212	3	122	121				4	10*	4
-2 92 99	0	278	272	5	22	21		2, < 7		5	34	35
-1 315 351	1	541	533	6	81	79				5	9*	1
0 323 312	2	94	98	7	10*	6	-9	25	18	7	31	35
1 543 554	3	47	48	8	10*	2	-8	17	13			
2 45 41	4	52	52	9	30	29	-7	30	34		2, < 10	
3 73 73	5	74	70	10	10*	16	-6	55	63			
4 150 153	5	121	122	11	9*	2	-5	10*	12	-5	9*	4
5 18 18	7	69	69				-4	44	51	-4	9*	4
6 40 41	8	19	20		2, < 5		-3	43	43	-3	36	31
7 50 49	9	43	41				-2	94	92	-2	10*	3
8 30 35	10	27	22	-10	29	28	-1	42	44	-1	43	42
9 85 82	11	9*	3	-9	18	17	0	64	65	0	27	31
10 33 31				-8	21	25	1	54	60	1	10*	11
11 10* 7		2, < 3		-7	50	50	2	55	53	2	10*	15
12 9* 11				-6	73	72	3	27	25	3	9*	2
	-11	14	7	-5	45	47	4	79	75	4	9*	9
2, < 1	-10	10*	7	-4	123	125	5	75	75	5	20	20
	-9	140	140	-3	112	109	6	81	84			
-11 18 21	-8	274	268	-2	9*	7	7	35	34		2, < 11	
-10 10* 7	-7	90	90	-1	22	21	8	9*	7			
-9 52 53	-6	69	71	0	159	151	9	13	17	-3	27	25
-8 103 98	-5	74	78	1	44	41				-2	33	37
-7 90 89	-4	140	138	2	35	34		2, < 9		-1	22	25
-6 25 24	-3	82	92	3	96	99				0	33	33
-5 153 148	-2	159	155	4	51	63	-8	22	21	1	9*	8
-4 91 90	-1	55	55	5	17	19	-7	21	17	2	9*	2
-3 20 18	0	158	158	6	15	14	-6	45	47	3	25	24
-2 257 262	1	159	155	7	10*	9	-5	57	61			
-1 594 588	2	180	174	8	44	46	-4	19	14		3, < -12	
0 979 1002	3	189	189	9	55	57	-3	77	79			
1 547 525	4	155	158	10	9*	10	-2	20	19	-5	8*	5
2 379 375	5	132	129				-1	11*	13	-4	8*	4
3 83 88	5	108	109		2, < 5		0	41	45	-3	32	32
4 352 347	7	18	15				1	42	39	-2	14	17
5 44 42	8	43	48	-10	25	23	2	53	53	-1	9*	1
6 9* 8	9	25	23	-9	9*	7	3	10*	1	0	9*	4
7 48 53	10	71	71	-8	20	19	4	34	33	1	20	18
8 44 43	11	18	15	-7	47	46	5	31	30	2	9*	5
9 97 97				-6	25	28	6	30	29	3	9*	7
10 58 50		2, < 4		-5	152	156	7	29	25	4	9*	4
11 70 57				-4	111	110	8	9*	10	5	8*	9
12 32 30	-11	37	37	-3	99	101						
	-10	28	29	-2	10*	11		2, < 9			3, < -11	
2, < 2	-9	29	32	-1	59	58						
	-8	112	110	0	104	100	-7	19	25	-6	19	15
-11 9* 11	-7	184	184	1	147	144	-6	47	44	-5	9*	4
-10 47 49	-6	134	135	2	68	66	-5	10*	7	-4	21	19
-9 22 20	-5	55	51	3	10*	14	-4	18	17	-3	36	37
-8 35 35	-4	154	159	4	55	51	-3	10*	12	-2	10*	14
-7 100 105	-3	153	155	5	46	46	-2	37	37	-1	15	15
-6 205 207	-2	74	57	6	22	22	-1	102	99			

3, <, -11			-5	29	29	4	133	131	9	54	57	3, <, -1		
			-4	43	42	5	23	23	10	50	51			
0	55	54	-3	86	85	6	10*	13	11	9*	13	-11	45	44
1	112	110	-2	51	55	7	16	22				-10	82	79
2	10*	12	-1	20	20	8	16	15	3, <, -3			-9	65	70
3	10*	9	0	45	46	9	25	24				-8	65	57
4	19	19	1	9*	8	10	14	16	-11	42	44	-7	107	104
5	9*	0	2	52	63				-10	10*	5	-5	98	98
6	41	38	3	173	179	3, <, -5			-9	10*	10	-5	105	105
3, <, -10			4	10*	15				-8	15	17	-4	293	274
			5	20	23	-11	14	11	-7	51	50	-3	213	219
			6	39	40	-10	10*	8	-6	15	19	-2	558	572
-7	13	14	7	10*	15	-9	50	59	-5	42	44	-1	217	222
-6	9*	1	8	10*	11	-8	10*	11	-4	105	103	1	186	189
-5	10*	10	9	34	30	-7	15	15	-3	259	250	2	246	251
-4	10*	11	3, <, -7			-6	107	107	-2	333	331	3	126	131
-3	16	15				-5	97	101	-1	61	67	4	75	74
-2	10*	13				-4	175	175	0	32	29	5	84	81
-1	44	41	-10	8*	1	-3	85	88	1	186	188	5	22	26
0	53	55	-9	17	15	-2	245	237	2	100	90	7	59	58
1	89	91	-8	26	30	-1	154	148	3	150	154	8	42	36
2	42	41	-7	55	58	0	31	30	4	242	249	9	165	165
3	22	21	-6	38	40	1	30	26	5	58	59	10	10*	9
4	34	32	-5	70	71	2	347	353	6	53	57	11	54	49
5	16	14	-4	29	34	3	170	166	7	20	22	3, <, 0		
6	10*	10	-3	102	100	4	51	52	8	227	232			
7	9*	9	-2	57	55	5	155	157	9	31	29			
8	14	13	-1	77	78	6	92	90	10	91	78	-11	23	19
3, <, -9			0	71	70	7	27	27	11	20	17	-10	89	84
			1	59	53	8	15	12				-9	10*	12
			2	59	59	9	10*	9	3, <, -2			-8	29	31
-8	17	10	3	50	51	10	25	22				-7	32	32
-7	10*	7	4	58	63	11	13	10	-11	9*	5	-5	114	112
-6	20	24	5	22	21				-10	50	61	-5	107	102
-5	10*	12	6	31	36	3, <, -4			-9	107	107	-4	165	158
-4	24	23	7	10*	18				-8	48	51	-3	56	54
-3	35	34	8	43	51	-11	13	11	-7	41	37	-2	281	278
-2	10*	10	9	35	32	-10	17	19	-6	145	142	-1	404	398
-1	34	32	10	40	35	-9	10*	13	-5	90	89	0	857	859
0	33	35				-8	10*	10	-4	109	109	1	347	341
1	138	137	3, <, -5			-7	24	24	-3	80	77	2	35	35
2	219	218				-6	94	91	-2	735	754	3	138	132
3	44	45	-10	9*	5	-5	52	65	-1	704	703	4	155	150
4	10*	13	-9	10*	4	-4	39	37	0	269	257	5	81	80
5	10*	5	-8	59	50	-3	272	276	1	250	254	5	137	139
6	10*	14	-7	62	50	-2	356	356	2	113	111	7	15	15
7	10*	4	-5	138	141	-1	199	191	3	90	93	8	49	46
8	19	14	-5	116	115	0	94	91	4	120	121	9	54	56
9	22	19	-4	17	15	1	8*	14	5	42	43	10	45	44
3, <, -3			-3	56	53	2	152	155	6	50	48	11	23	23
			-2	75	73	3	33	33	7	230	231			
			-1	170	159	4	56	57	8	105	110	3, <, 1		
-9	9*	2	0	53	55	5	18	14	9	97	95			
-8	10*	4	1	38	39	6	60	60	10	56	55	-11	27	25
-7	72	75	2	104	99	7	88	96	11	9*	11	-10	18	14
-6	27	30	3	9*	14	8	52	51						

3, < 1			-7	243	243	0	74	79	2	55	57	-1	65	64
			-6	55	53	1	88	81	3	35	39	0	52	60
-9	105	104	-5	52	51	2	57	54	4	10*	5	1	38	41
-8	55	55	-4	115	118	3	69	70	5	69	65	2	48	44
-7	92	89	-3	48	45	4	135	134	6	93	95	3	15	19
-6	23	24	-2	51	54	5	19	22	7	30	32	4	26	24
-5	242	240	-1	284	283	6	31	33				5	9*	3
-4	30	32	0	87	95	7	24	23	3, < 9			6	31	25
-3	29	28	1	95	95	8	39	40						
-2	215	215	2	195	191	9	10*	5	-6	9*	3	4, < -10		
-1	391	391	3	115	113	10	9*	7	-5	9*	2			
0	782	803	4	70	57				-4	10*	17	-8	25	21
1	425	424	5	102	95	3, < 5			-3	58	60	-7	37	39
2	302	297	6	45	45				-2	10*	12	-6	9*	5
3	189	184	7	17	10	-9	16	14	-1	32	32	-5	10*	4
4	168	160	8	35	33	-8	27	25	0	111	113	-4	10*	11
5	114	111	9	62	53	-7	39	34	1	23	23	-3	86	99
6	115	114	10	10*	8	-6	11*	14	2	21	20	-2	70	70
7	29	30	11	20	17	-5	73	74	3	10*	11	-1	124	121
8	67	57				-4	98	101	4	19	15	0	27	25
9	10*	11	3, < 4			-3	51	52	5	9*	2	1	56	57
10	17	18				-2	75	73	6	34	35	2	53	65
11	9*	4	-10	9*	5	-1	90	89				3	44	44
3, < 2			-9	55	55	0	50	53	3, < 10			4	30	29
			-8	114	110	1	59	60				5	29	27
			-7	124	125	2	34	32	-4	9*	4	6	31	34
-11	18	15	-6	54	55	3	68	67	-3	39	39	7	27	24
-10	10*	11	-5	125	125	4	24	21	-2	80	83	8	37	35
-9	49	50	-4	55	54	5	25	24	-1	29	31			
-8	21	19	-3	192	193	6	11*	10	0	21	20	4, < -9		
-7	52	55	-2	17	12	7	17	19	1	43	44			
-6	32	37	-1	162	160	8	10*	10	2	32	37	-8	9*	4
-5	45	44	0	83	80	9	14	15	3	9*	14	-7	23	19
-4	102	95	1	155	153				4	13	11	-6	33	34
-3	144	152	2	53	52	3, < 7						-5	17	15
-2	124	118	3	42	40				4, < -12			-4	23	25
-1	357	355	4	63	59	-8	19	16				-3	18	20
0	98	100	5	27	23	-7	22	20	-5	9*	2	-2	17	17
1	75	79	6	23	21	-6	70	70	-4	9*	9	-1	26	33
2	91	89	7	25	25	-5	84	84	-3	9*	12	0	68	72
3	54	55	8	30	27	-4	75	76	-2	15	19	1	140	135
4	170	164	9	15	13	-3	25	24	-1	9*	12	2	146	149
5	52	50	10	38	38	-2	155	153	0	53	54	3	46	46
6	31	32				-1	25	24	1	9*	9	4	10*	14
7	18	13	3, < 5			0	53	54	2	14	17	5	10*	6
8	20	21				1	10*	4	3	32	30	6	34	41
9	21	15	-10	9*	10	2	38	37	4	15	11	7	10*	12
10	29	28	-9	9*	3				5	8*	9	8	28	25
11	32	30	-8	10*	12	3, < 8						9	15	14
			-7	59	56				4, < -11					
3, < 3			-6	134	134	-4	30	29				4, < -8		
			-5	109	109	-3	10*	12	-6	9*	2			
-11	9*	7	-4	36	39	-2	87	88	-5	9*	5	-9	9*	2
-10	49	50	-3	267	258	-1	105	106	-4	40	45	-3	27	25
-9	21	24	-2	38	35	0	97	100	-3	45	48	-7	10*	11
-8	55	53	-1	35	32	1	42	38	-2	10*	5			

4, <, -3			1	9*	7	6	71	75	10	23	21	4, <, 1		
			2	88	91	7	87	90	11	13	10			
-6	35	35	3	9*	10	8	39	42				-11	37	33
-5	49	51	4	95	100	9	24	22	4, <, -1			-10	10*	9
-4	50	53	5	82	95	10	10*	5				-9	55	55
-3	17	15	5	29	27	11	9*	13	-11	14	21	-9	159	155
-2	48	47	7	45	45				-10	78	75	-7	95	95
-1	9*	12	8	21	24	4, <, -3			-9	22	25	-5	102	105
0	34	35	9	25	27				-8	25	17	-5	59	57
1	41	44	10	14	5	-11	15	19	-7	50	74	-4	115	117
2	100	102				-10	39	36	-6	37	35	-3	78	74
3	59	50	4, <, -5			-9	10*	17	-5	142	175	-2	202	198
4	17	13				-8	50	53	-4	243	232	-1	50	52
5	10*	11	-11	8*	4	-7	99	93	-3	345	397	0	33	35
6	28	31	-10	10*	5	-6	25	27	-2	319	324	1	199	197
7	35	41	-9	15	19	-5	172	171	-1	102	107	2	31	30
8	10*	3	-8	72	75	-4	54	53	0	194	195	3	234	231
9	15	14	-7	45	51	-3	54	56	1	15	13	4	84	80
4, <, -7			-6	75	91	-2	265	268	2	230	237	5	159	154
			-5	32	38	-1	91	85	3	444	442	5	37	41
			-4	119	119	0	55	57	4	35	35	7	82	77
-10	9*	3	-3	61	58	1	203	202	5	35	35	9	82	85
-9	9*	10	-2	194	182	2	350	352	6	47	45	9	27	22
-8	14	11	-1	284	271	3	318	322	7	28	28	10	10*	5
-7	47	47	0	89	91	4	83	81	8	124	122	11	9*	5
-6	28	35	1	9*	7	5	56	68	9	17	14			
-5	19	22	2	435	436	6	10*	12	10	18	15	4, <, 2		
-4	115	122	3	55	55	7	197	206	11	24	25			
-3	30	34	4	75	76	8	27	21				-11	8*	8
-2	101	97	5	89	91	9	11*	3	4, <, 0			-10	24	24
-1	51	50	5	147	155	10	39	35				-9	40	37
0	189	189	7	33	33	11	9*	5	-11	19	20	-8	110	108
1	35	33	8	10*	8				-10	53	53	-7	174	173
2	45	43	9	17	18	4, <, -2			-9	10*	13	-5	76	75
3	115	117	10	9*	4				-8	37	39	-5	70	72
4	104	101	11	15	13	-11	9*	9	-7	71	65	-4	92	94
5	173	175				-10	14	18	-6	178	173	-3	71	70
6	23	28	4, <, -4			-9	55	54	-5	145	139	-2	211	207
7	68	78				-8	56	55	-4	103	97	-1	70	66
8	24	21	-11	27	29	-7	35	37	-3	245	241	0	405	395
9	18	15	-10	32	35	-6	80	76	-2	350	355	1	38	40
10	24	19	-9	15	19	-5	118	115	-1	82	87	2	52	50
4, <, -5			-8	21	22	-4	391	388	0	157	152	3	113	107
			-7	71	72	-3	408	411	1	475	458	4	52	47
			-5	10*	10	-2	151	160	2	394	401	5	134	130
-10	22	20	-5	40	42	-1	255	271	3	20	19	5	10*	10
-9	51	53	-4	174	176	0	95	94	4	221	217	7	10*	9
-8	25	28	-3	244	242	1	91	87	5	52	46	3	11*	13
-7	34	35	-2	100	101	2	215	213	4	217	217	9	10*	6
-6	182	189	-1	124	123	3	141	145	5	52	45	10	16	14
-5	185	190	0	409	400	4	274	272	6	10*	7	11	34	35
-4	132	131	1	84	87	5	96	98	7	72	70			
-3	100	99	2	9*	13	6	9*	3	8	71	69			
-2	77	77	3	197	195	7	115	122	9	27	29			
-1	237	227	4	93	93	8	116	116	10	10*	7			
0	9*	15	5	79	87	9	64	62	11	15	12			

4, <, 3	-3	225	232	4, <, 8	-5	9*	5	-7	46	49
	-2	31	29		-4	9*	2	-5	17	19
-10	9*	6	-1	24	24	-6	9*	8	-3	10*
-9	23	29	0	38	37	-5	10*	7	-2	25
-8	23	21	1	33	30	-4	17	19	-1	54
-7	82	79	2	25	24	-3	25	29	0	46
-6	34	35	3	107	103	-2	10*	16	1	43
-5	75	74	4	237	245	-1	66	71	2	31
-4	55	55	5	10*	4	0	92	90	3	10*
-3	23	25	6	10*	12	1	50	54	4	17
-2	48	47	7	55	51	2	37	36	5	14
-1	152	154	8	10*	5	3	15	13	6	38
0	71	75	9	9*	6	4	43	44		
1	59	50				5	34	30	5, <, -10	5
2	107	104	4, <, 5			6	41	36		7
3	35	38				7	8*	5		10*
4	195	191	-9	15	13				-7	9*
5	173	171	-8	14	5	4, <, 9			-6	10*
6	45	44	-7	41	42				-5	10*
7	23	24	-6	93	93	-5	9*	6	-4	51
8	51	53	-5	42	42	-4	18	17	-3	16
9	50	49	-4	153	153	-3	30	31	-2	10*
10	30	25	-3	74	75	-2	29	31	0	139
			-2	28	29	-1	15	15	1	204
4, <, 4			-1	37	38	0	44	44	2	33
			0	26	24	1	20	22	3	17
-10	9*	10	1	74	72	2	73	76	4	60
-9	21	20	2	33	30	3	9*	7	5	10*
-8	46	47	3	44	48	4	9*	11	6	24
-7	54	55	4	11*	14	5	20	23	7	16
-6	121	117	5	55	54				8	67
-5	265	271	6	10*	10	4, <, 10				
-4	23	19	7	10*	14				5, <, -9	
-3	23	25	8	9*	6	-2	9*	11		
-2	90	98	9	13	9	-1	9*	8	-8	9*
-1	132	127				0	9*	10	-7	16
0	77	79	4, <, 7			1	18	17	-6	10*
1	123	122				2	30	33	-5	57
2	147	145	-8	33	34				-4	17
3	277	275	-7	18	21	5, <, -12			-3	22
4	52	45	-6	10*	9				-2	23
5	31	29	-5	25	23	-5	14	16	-1	88
6	35	37	-4	23	20	-4	9*	12	0	27
7	11*	9	-3	32	29	-3	18	12	1	62
8	35	34	-2	158	151	-2	64	62	2	227
9	10*	5	-1	75	78	-1	9*	13	3	173
10	15	16	0	38	41	0	10*	11	4	10*
			1	62	50	1	9*	4	5	25
4, <, 5			2	10*	14	2	9*	6	6	20
			3	24	25	3	29	29	7	47
-9	9*	13	4	78	75	4	29	23	8	20
-8	55	55	5	37	43	5	15	17		
-7	32	27	6	29	30				5, <, -3	
-6	37	39	7	9*	4	5, <, -11			-9	17
-5	57	52	8	9*	6				-8	14
-4	39	35				-6	20	19		23

5, <, -5	5	23	25	10	58	59	5, <, 1	-5	117	119
	7	179	180	11	9*	11		-4	89	87
1 115 112	9	132	138				-10 15 15	-3	45	45
2 153 157	9	65	66	5, <, -1			-9 52 44	-2	42	42
3 46 45	10	14	7				-8 129 127	-1	117	112
4 82 93	11	23	20	-11 15 12			-7 26 29	0	42	43
5 120 124				-10 10*	9		-6 74 72	1	109	109
6 91 87	5, <, -3			-9 70 67			-5 73 73	2	127	115
7 43 45				-8 44 45			-4 82 84	3	160	163
8 10* 5	-11 21 22			-7 94 89			-3 196 195	4	18	16
9 10* 11	-10 9* 6			-6 37 32			-2 268 257	5	55	58
10 55 52	-9 17 21			-5 19 19			-1 199 195	5	27	27
5, <, -5	-8 47 45			-4 82 79			0 193 189	7	38	38
	-7 37 37			-3 155 153			1 398 373	8	15	14
	-6 39 38			-2 36 39			2 16 20	9	34	30
-10 9* 3	-5 29 25			-1 131 136			3 47 50	10	9*	6
-9 10* 8	-4 36 35			0 20 17			4 169 169			
-8 21 24	-3 237 235			1 451 444			5 24 25	5, <, 4		
-7 72 71	-2 348 349			2 437 438			6 10* 14			
-6 127 129	-1 294 299			3 91 77			7 19 19	-9	64	65
-5 158 160	0 150 145			4 31 27			8 10* 12	-8	70	73
-4 200 201	1 55 58			5 67 66			9 34 31	-7	30	31
-3 50 51	2 276 259			6 53 57			10 9* 5	-6	104	103
-2 85 85	3 108 107			7 10* 11			11 21 19	-5	130	130
-1 102 107	4 32 33			8 143 145				-4	35	35
0 246 228	5 69 59			9 86 92			5, <, 2	-3	64	67
1 181 175	6 119 124			10 21 20				-2	90	91
2 97 95	7 124 130			11 24 26			-10 25 24	-1	14	15
3 67 69	8 97 97						-9 56 62	0	42	46
4 178 183	9 10* 17			5, <, 0			-8 15 19	1	96	99
5 111 104	10 39 38						-7 55 56	2	71	73
6 208 221	11 25 23			-11 44 45			-6 51 51	3	36	37
7 142 145				-10 26 27			-5 35 34	4	102	104
8 21 24	5, <, -2			-9 10* 4			-4 107 106	5	59	63
9 40 40				-8 60 62			-3 160 165	6	40	39
10 14 15	-11 34 35			-7 130 130			-2 9* 9	7	17	12
5, <, -4	-10 34 35			-6 33 33			-1 22 25	8	10*	4
	-9 47 49			-5 23 20			0 513 504	9	53	53
	-8 21 19			-4 49 48			1 287 290			
-11 16 13	-7 30 32			-3 42 42			2 101 105	5, <, 5		
-10 9* 11	-6 109 109			-2 206 201			3 134 137			
-9 50 49	-5 118 121			-1 225 208			4 81 73	-9	41	40
-8 69 71	-4 89 97			0 293 281			5 22 23	-8	93	90
-7 37 37	-3 256 266			1 18 18			6 10* 4	-7	68	69
-6 35 37	-2 114 109			2 287 282			7 11* 12	-6	57	57
-5 35 38	-1 303 303			3 178 176			8 76 80	-5	30	31
-4 37 37	0 182 179			4 59 59			9 10* 5	-4	11*	12
-3 427 430	1 103 103			5 125 121			10 20 17	-3	124	122
-2 216 227	2 234 230			6 19 19				-2	46	48
-1 155 150	3 99 93			7 28 28			5, <, 3	-1	26	26
0 22 21	4 181 184			8 11* 15				0	68	69
1 35 38	5 54 51			9 18 18			-10 9* 9	1	16	14
2 74 78	6 25 25			10 10* 13			-9 60 59	2	37	38
3 174 169	7 25 31			11 9* 10			-8 10* 10	3	137	137
4 91 97	8 184 187						-7 133 132	4	33	38
5 102 101	9 38 40						-6 152 155	5	69	63

5, < .5	4	21	22	4	41	43	-2	20	22	9	10*	4
	5	23	23	5	29	25	-1	34	82	9	10*	5
6 10* 10				6	30	30	0	124	123	10	15	11
7 10* 10	5, < .9			7	9*	9	1	111	113			
8 24 23							2	33	35	5, < .-4		
9 25 24	-3	9*	9	5, < .-9			3	28	27			
	-2	14	11				4	42	40	-10	9*	14
5, < .6	-1	9*	6	-8	21	17	5	127	129	-9	10*	15
	0	25	27	-7	9*	5	6	10*	12	-8	32	33
-8 13 15	1	20	21	-6	21	18	7	57	60	-7	45	49
-7 14 8	2	31	34	-5	45	50	8	10*	12	-5	10*	7
-6 31 25	3	12	11	-4	10*	9	9	21	19	-5	24	24
-5 30 29				-3	55	62				-4	24	29
-4 35 33	6, < .-12			-2	52	54	5, < .-5			-3	289	294
-3 90 88				-1	21	20				-2	161	155
-2 90 95	-5	15	8	0	104	103	-10	9*	7	-1	135	135
-1 153 158	-4	9*	7	1	38	41	-9	9*	4	0	16	19
0 65 64	-3	18	17	2	173	171	-8	54	59	1	39	34
1 75 75	-2	59	52	3	91	91	-6	19	22	2	165	155
2 21 21	-1	9*	4	4	117	116	-5	82	85	3	51	69
3 79 79	0	45	44	5	77	81	-4	75	75	4	19	24
4 28 32	1	17	16	6	34	37	-3	114	115	5	68	69
5 31 31	2	9*	5	7	10*	13	-2	172	162	6	105	111
6 25 32	3	35	35	8	9*	4	-1	125	124	7	74	71
7 9* 7	4	9*	2	0	59	55	0	59	55	8	30	29
8 9* 5	5	28	27	5, < .-8			1	39	39	9	84	85
							2	63	65	10	20	21
5, < .7	6, < .-11			-9	8*	3	3	40	45			
				-8	9*	10	4	38	34	5, < .-3		
-7 13 10	-6	15	14	-7	10*	7	5	131	136			
-6 14 14	-5	9*	7	-6	17	17	6	35	32	-10	15	15
-5 25 24	-4	15	19	-5	10*	15	7	151	167	-9	42	39
-4 9* 20	-3	10*	7	-4	37	38	8	43	50	-8	33	34
-3 9* 9	-2	10*	8	-3	53	51	9	10*	19	-7	53	51
-2 10* 12	-1	25	23	-2	10*	11	10	9*	5	-6	43	44
-1 117 116	0	140	136	-1	16	15				-5	67	69
0 27 27	1	60	50	0	58	59	6, < .-5			-4	25	30
1 43 43	2	10*	10	1	37	34				-3	138	136
2 89 94	3	18	13	2	39	43	-10	9*	3	-2	29	29
3 40 42	4	10*	8	3	60	60	-9	40	44	-1	165	162
4 26 23	5	27	23	4	145	149	-8	23	22	0	43	43
5 10* 8	5	9*	8	5	29	32	-7	16	20	1	35	33
6 9* 7				6	45	52	-6	22	22	2	313	310
7 15 21	6, < .-10			7	10*	9	-5	41	42	3	84	84
				8	10*	16	-4	29	29	4	80	91
5, < .9	-7	13	8	9	16	11	-3	34	34	5	71	70
	-6	27	25				-2	133	129	5	119	121
-5 14 13	-5	10*	11	6, < .-7			-1	173	170	9	24	22
-4 45 45	-4	59	51				0	135	129	10	9*	5
-3 10* 12	-3	42	43	-9	18	16	1	117	112	11	24	29
-2 35 35	-2	39	41	-8	10*	2	2	90	90			
-1 38 36	-1	10*	13	-7	33	34	3	55	55	5, < .-2		
0 68 59	0	84	91	-6	25	26	4	20	20			
1 52 58	1	57	52	-5	50	52	5	56	59	-10	20	25
2 10* 1	2	54	54	-4	28	31	6	140	181	-9	14	8
3 10* 14	3	31	31	-3	30	29	7	117	117			

6, <, -2	-3 119 119	6, <, 3	2 11* 5	-3 9*	2
	-2 41 41		3 152 153	-2 33	35
-8 10* 12	-1 314 305	-9 22 21	4 52 59	-1 10*	7
-7 59 71	0 84 92	-8 26 26	5 21 20	0 19	18
-6 19 16	1 84 83	-7 46 47	6 10* 10	1 42	39
-5 119 117	2 99 97	-6 69 73	7 10* 13	2 33	29
-4 32 32	3 30 31	-5 82 79	8 9* 4	3 23	21
-3 125 123	4 52 50	-4 40 39		4 9*	13
-2 122 118	5 44 45	-3 41 39	6, <, 5		
-1 53 55	6 20 23	-2 32 30		7, <, -11	
0 45 45	7 22 19	-1 56 66	-7 15 14		
1 73 74	8 53 53	0 50 49	-6 21 23	-5 16	14
2 39 43	9 74 75	1 62 60	-5 10* 12	-5 24	24
3 104 102	10 17 9	2 186 190	-4 47 90	-4 9*	8
4 85 82		3 199 198	-3 151 155	-3 10*	5
5 91 91	6, <, 1	4 95 94	-2 10* 12	-2 15	5
6 45 48		5 81 78	-1 11* 11	-1 10*	4
7 193 195	-10 17 20	6 60 57	0 33 31	0 28	28
8 10* 11	-9 10* 9	7 35 36	1 19 25	1 17	12
9 10* 12	-8 29 29	8 23 18	2 74 74	2 10*	14
10 71 67	-7 20 21	9 9* 13	3 11* 10	3 10*	6
11 27 24	-6 61 59		4 20 19	4 9*	2
	-5 45 49	6, <, 4	5 10* 13	5 24	29
6, <, -1	-4 57 65		6 21 17	5 9*	7
	-3 143 142	-9 16 17	7 22 19		
-10 9* 3	-2 98 98	-8 9* 6		7, <, -10	
-9 65 67	-1 169 167	-7 29 30	6, <, 7		
-8 39 41	0 145 150	-6 93 90		-7 25	25
-7 28 30	1 24 24	-5 36 32	-6 20 17	-6 9*	12
-6 19 21	2 79 91	-4 100 100	-5 20 22	-5 21	21
-5 43 39	3 59 51	-3 39 37	-4 24 20	-4 15	12
-4 107 107	4 21 24	-2 30 31	-3 38 40	-3 40	45
-3 34 29	5 21 20	-1 30 30	-2 17 20	-2 15	19
-2 50 48	6 33 27	0 10* 8	-1 40 41	-1 24	22
-1 125 125	7 104 105	1 53 56	0 19 19	0 10*	13
0 157 159	8 10* 8	2 36 37	1 43 44	1 22	19
1 55 55	9 19 15	3 15 13	2 10* 10	2 79	92
2 301 293	10 14 13	4 25 22	3 23 21	3 36	42
3 65 67		5 49 52	4 10* 5	4 37	39
4 241 234	6, <, 2	6 60 63	5 18 17	5 61	63
5 45 42		7 23 27	6 9* 2	5 9*	5
6 73 73	-4 47 45	8 25 23		7 15	10
7 132 133	-3 17 20	9 9* 12	6, <, 8		
8 115 115	-2 56 67			7, <, -9	
9 57 53	-1 129 122	5, <, 5	-4 45 47		
10 28 25	0 301 292		-2 12* 10	-8 8*	2
	1 140 141	-8 9* 10	-1 33 30	-7 9*	11
6, <, 0	2 55 58	-7 27 29	0 10* 8	-6 9*	5
	3 15 15	-6 10* 9	1 32 33	-5 10*	8
-10 75 73	4 18 24	-5 48 51	2 19 20	-4 78	93
-9 39 37	5 34 33	-4 73 76	3 19 12	-3 19	21
-8 10* 13	6 11* 4	-3 41 42	4 9* 5	-2 27	25
-7 69 65	7 78 77	-2 26 28		-1 55	64
-6 52 53	8 29 32	-1 55 56	7, <, -12	0 40	38
-5 89 87	9 29 26	0 16 14			
-4 119 112	10 9* 8	1 40 41	-4 13 11		

7, <, -9			-4 79 95	-5 14 14	3 125 123	7, <, 2			
			-3 30 35	-4 26 27	4 33 34				
1 58 51			-2 29 29	-3 26 24	5 15 14	-9 9*	4		
2 31 30			-1 18 15	-2 75 82	6 21 27	-3 35	37		
3 18 16			0 32 32	-1 105 117	7 33 35	-7 69	71		
4 17 21			1 33 34	0 131 143	8 50 51	-5 31	34		
5 19 15			2 99 93	1 71 71	9 29 31	-5 11*	14		
6 31 31			3 49 50	2 231 236	10 20 19	-4 25	27		
7 21 24			4 30 28	3 141 178					
8 21 21			5 85 87	4 121 117	7, <, 0				
			6 90 95	5 22 23					
7, <, -8			7 91 94	6 48 52	-10 9*	10	0 103 101		
			8 32 29	7 15 15	-9 33 35	1 156 154			
-8 29 28						8 15 9	-8 30 33	2 50 50	
-7 19 18			7, <, -5	9 10* 11	-7 31 31	3 22 18	18		
-6 10* 5						10 26 26	-6 54 57	4 10* 5	
-5 10* 8			3 33 29				-5 75 72	5 56 56	
-4 32 34			4 44 41	7, <, -2			-4 17 20	5 11* 10	
-3 10* 9			5 111 91				-3 85 82	7 43 43	
-2 38 42			6 159 135	-10 30 28	-2 38 35	8 10* 11	11		
-1 44 44			7 50 42	-9 10* 4	-1 19 19	9 25 27	27		
0 45 44			8 40 31	-8 54 66	0 20 18				
1 53 51			9 58 43	-7 36 38	1 24 21	7, <, 3			
2 113 110			10 42 30	-6 10* 12	2 20 17				
3 121 119						-5 38 40	3 44 45	-8 9* 4	
4 23 23			7, <, -4	-4 50 60	4 10* 5	-7 22 23	23		
8 21 22						-3 115 115	5 16 25	-5 36 35	
9 12 4			-10 11* 11	-2 96 96	6 16 15	-5 45 45	45		
7, <, -7			-9 48 38	-1 94 92	7 39 41	-4 45 44			
			-8 17 13	0 53 55	8 11* 18	-3 50 52			
			-7 22 20	1 37 37	9 38 40	-2 36 34			
-9 9* 2			-6 149 134	2 103 107	10 9* 4	-1 44 48	48		
-8 32 31			-5 124 111	3 107 107				0 55 60	
-7 51 52			-4 18 14	4 49 48	7, <, 1			1 10* 8	
-6 15 11			-3 128 115	5 132 125				2 123 124	
-5 11* 15			-2 83 75	6 58 55	-9 14 11	3 103 104	104		
-2 10* 9			-1 51 55	7 32 34	-8 32 34	4 64 52	52		
-1 10* 12			0 52 50	8 16 12	-7 39 40	5 42 44	44		
0 128 125			1 80 71	9 10* 8	-6 72 75	5 38 38	38		
1 123 121			2 106 100	10 9* 3	-5 14 17	7 10* 2	2		
2 50 54			3 29 25	7, <, -1			-4 59 62	8 9* 12	
3 51 51			4 17 19				-3 34 34	9 12 4	
4 27 29			5 75 72				-2 86 85		
5 99 105			6 198 207	-10 15 17	-1 82 74	7, <, 4			
6 51 57			7 52 52	-9 10* 3	0 95 95				
7 35 33			8 10* 5	-8 10* 7	1 94 97	-8 37 35	35		
8 22 17			9 54 50	-7 30 28	2 113 115	-7 48 51	51		
9 9* 15			10 9* 7	-6 37 35	3 69 65	-6 38 38	38		
7, <, -6			7, <, -3			-5 10* 10			
						-4 15 12			
-9 25 25			-10 8* 10	-2 95 93	4 100 98	-5 10* 10	10		
-8 10* 6			-9 8* 5	-1 261 269	5 10* 9	-4 15 12	12		
-7 42 45			-8 9* 5	0 93 92	6 31 31	-3 79 79	79		
-6 105 107			-7 21 21	1 33 33	7 10* 5	-2 54 55	55		
-5 52 48			-6 9* 7	2 143 144	8 10* 5	-1 11* 19	19		
						9 23 22	0 74 78	78	
						1 31 30			
						2 42 41			

7, < 4				7, < 4				4 34 36		1 51 55	-9 9*	11
								7 17*	11	2 10*	12	-9 22 21
3 22 23		0 25 26								3 56 57	-7 10*	3
4 11*	15							8, < -9		4 41 37	-5 17	17
5 33 31		8, < -12								5 61 62	-5 58	54
6 23 22								-8 32 31		6 70 71	-4 44	45
7 14 13								-7 25 23		7 49 54	-3 88	85
8 9*	2	-2 13 7						-6 21 24		8 18 20	-2 144	145
		-1 19 22						-5 50 55		9 9*	6	-1 279 280
7, < 5		0 20 20						4 17 17			0 124	11
		1 9*	5					-3 60 59		8, < -5	1 53	55
-7 12 15		2 17 17						-2 24 27			2 73 71	
-6 40 40		3 9*	4					-1 21 20		-9 18 18	3 17 14	
-5 10*	7							0 39 39		-8 18 18	4 19 17	
-4 40 41		8, < -11						1 77 80		-7 55 57	5 52 49	
-3 29 28								2 153 151		-6 59 59	6 22 20	
-2 16 11		-4 16 12						3 104 107		-5 31 26	7 38 34	
-1 11*	19	-3 16 11						4 25 26		-4 185 189	8 33 36	
0 55 57		-2 20 20						5 16 17		-3 104 107	9 27 24	
1 11*	14	-1 29 28						6 12* 23		-2 84 80		
2 24 21		0 15 19						7 26 29		-1 20 16	9, < -2	
3 30 30		1 20 18						8 9* 10		0 87 84		
4 27 23		2 28 28								1 18 18	-9 50 47	
5 10*	4	3 30 31						8, < -7		2 28 26	-8 10*	5
6 28 24		4 17 20								3 106 117	-7 22 18	
7 15 8								-8 23 25		4 53 55	-6 52 49	
		8, < -10						-7 10*	5	5 70 74	-5 11*	18
7, < 5								-6 65 67		6 43 45	-4 29 30	
		-6 9*	7					-5 50 49		7 28 27	-3 125 123	
-6 41 41		-5 9*	9					-4 28 30		8 10*	5	-2 121 122
-5 20 25		-4 10*	9					-3 28 27		9 9*	3	-1 104 103
-4 20 16		-3 17 12						-2 10* 11			0 120 119	
-3 20 19		-2 21 22						-1 26 27		8, < -4	1 25 24	
-2 10*	8	-1 10*	9					0 32 32			2 106 105	
-1 59 71		0 10*	17					1 58 63		-9 9*	5	3 33 31
0 10*	14	1 58 54						2 123 123		-8 10*	15	4 27 27
1 40 37		2 26 22						3 96 88		-7 26 22	5 11*	11
2 30 30		3 36 38						4 123 121		-6 32 32	5 72 75	
3 23 23		4 25 24						5 21 25		-5 52 54	7 38 40	
4 15 19		5 24 28						6 11* 12		-4 10*	11	8 19 19
5 9*	3	6 22* 15						7 24 28		-3 78 75	9 10*	9
6 9*	8	7 28 18						8 9* 10		-2 50 53		
								9 34 29		-1 154 157	9, < -1	
7, < 7		8, < -9								0 39 43		
								8, < -5		1 9*	10	-9 32 33
-4 63 65		-7 20 14								2 46 48	-8 16 11	
-3 9*	13	-6 21 19						-9 9*	6	3 53 58	-7 10*	9
-2 32 23		-5 10* 10						-8 43 40		4 36 36	-6 30 28	
-1 34 36		-4 34 33						-7 49 52		5 74 78	-5 49 44	
0 10*	10	-3 10* 8						-6 98 97		6 100 100	-4 22 16	
1 10*	14	-2 42 40						-5 32 32		7 35 35	-3 53 51	
2 9*	11	-1 10* 10						4 182 182		8 16 16	-2 17 15	
3 9*	7	0 34 33						-3 42 42		9 18 19	-1 87 91	
4 9*	7	1 139 139						-2 26 23			0 39 39	
		2 98 98						-1 43 44		8, < -3	1 130 129	
		3 10*	14					0 101 97			2 10*	11

8, <, -1	-5	50	52	-3	61	61	-3	44	45	9, <, -5		
	-5	50	50	-2	10*	5	-2	27	27			
3 25 27	-4	33	35	-1	43	44	-1	25	27	-5	21	17
4 15 19	-3	22	25	0	35	33	0	122	123	-4	24	18
5 42 42	-2	25	24	1	22	26	1	54	55	-3	32	91
6 42 43	-1	139	145	2	25	25	2	22	20	-2	115	119
7 49 49	0	190	190	3	28	26	3	10*	19	-1	20	20
8 35 34	1	94	95	4	10*	10				0	79	74
9 27 27	2	25	22	5	18	18	9, <, -3			1	40	38
	3	11*	12							2	93	87
8, <, 0	4	38	37	4, <, 6			-7	53	54	3	90	93
	5	45	44				-5	35	39	4	11*	13
-9 9*	5	11*	3	-4	24	29	-5	10*	7	5	67	70
-8 29 29	7	40	40	-3	22	22	-4	10*	13			
-7 27 25	8	22	22	-2	24	24	-3	25	25	9, <, -4		
-6 81 81				-1	40	43	-2	22	21			
-5 11*	9			0	23	22	-1	55	55	-7	10*	10
-4 24 25				1	22	27	0	26	29	-5	53	49
-3 34 30	-7	9*	10	2	9*	5	1	20	22	-5	33	34
-2 30 32	-6	20	19	3	24	22	2	32	34	-4	23	24
-1 105 103	-5	27	27				3	24	22	-3	38	35
0 10*	10	-4	29	25						-2	130	130
1 54 51	-3	46	49				9, <, -12					
2 35 35	-2	53	55	-2	13	5				-1	45	49
3 94 90	-1	28	27	-1	9*	9	9, <, -7			0	22	20
4 37 35	0	127	129	0	9*	6	-8	13	9	1	36	37
5 11*	15	1	188	195			-7	30	30	2	15	20
6 51 59	2	25	22				-6	22	17	3	46	45
7 74 75	3	101	99				-5	38	36	4	25	29
8 80 77	4	11*	11	-4	32	32	-4	40	45	5	30	30
9 22 21	5	25	24	-2	61	63	-3	33	32	6	52	58
	6	43	41	-1	33	32	-2	10*	5	7	32	34
8, <, 1	7	22	22	0	39	33	-1	17	13			
	8	9*	2	1	19	15	0	35	38	9, <, -3		
-8 55 54				2	10*	7	1	80	84			
-7 10*	13						2	37	33	-9	34	33
-6 10*	15						3	55	57	-8	15	17
-5 42 42	-7	17	13				4	72	73	-7	29	32
-4 82 82	-6	30	25	9, <, -10						-6	10*	14
-3 32 28	-5	17	16	-4	18	18	9, <, -5			-5	31	27
-2 55 54	-4	28	29	-3	18	20				-4	31	31
-1 75 74	-3	48	49	-2	56	55	-8	9*	10	-3	35	34
0 79 80	-2	11*	12	-1	15	12	-7	10*	9	-2	200	204
1 150 158	-1	52	53	0	32	31	-6	10*	15	-1	59	60
2 25 23	0	11*	12	1	41	40	-5	80	77	0	214	213
3 43 41	1	35	40	2	65	64	-4	10*	3	1	58	57
4 31 28	2	11*	9	3	11*	14	-3	65	63	2	59	57
5 30 24	3	25	26	4	16*	9	-2	26	21	3	49	47
6 22 21	4	18	13	5	65	25	-1	18	19	4	25	17
8 30 27	5	10*	10	6	25*	23	0	10*	11	5	79	91
9 22 23	6	41	38				1	40	44	6	35	42
				9, <, -9			2	31	29	7	35	40
							3	93	95			
8, <, 2				-7	31	30	4	115	110	9, <, -2		
				-6	9*	8	5	101	98			
-8 30 30	-5	9*	9	-5	10*	13				-7	47	47
-7 40 41	-4	30	30	-4	23	25				-5	28	29

9, <, -2			-5 10*			9, <, 5			10, <, -7			10, <, -3		
-5	43	40	-4	31	25	-3	24	26	-7	9*	9	-5	29	27
-4	57	55	-3	93	96	-2	21	23	-6	47	50	-5	10*	11
-3	30	29	-2	55	53	-1	39	41	-5	110	115	-4	54	51
-2	92	95	-1	32	32	0	37	39	-4	27	31	-3	22	24
-1	100	100	0	52	50	1	33	37	-3	59	55	-2	29	30
0	221	217	1	149	150	2	9*	6	-2	53	54	-1	68	66
1	64	63	2	59	55				-1	31	29	0	112	111
2	15	8	3	90	84	10, <, -11			0	17	18	1	36	34
3	62	61	4	31	33				1	41	38	2	99	98
4	10*	8	5	44	46	-3	24	22	2	175	175	3	92	91
5	55	61	6	10*	10	-2	25	23	3	142	143	5	36	35
6	11*	15	7	9*	9	-1	9*	4	4	32	22			
						0	13	15	5	23*	22	10, <, -2		
9, <, -1			9, <, 2			1	48	44						
-5	62	67	-7	25	25	10, <, -10			10, <, -6			-7	14	12
-4	10*	11	-6	36	35				-7	40	41	-5	43	45
-3	74	74	-5	20	22	-3	9*	5	-6	9*	4	-5	19	16
-2	69	67	-4	49	48	-2	18	19	-5	10*	11	-4	26	28
-1	55	55	-3	10*	14	-1	17	20	-4	26	27	-2	19	14
0	20	15	-2	10*	16	0	55	55	-3	103	104	-1	97	93
1	145	144	-1	58	58	1	31	31	-2	10*	13	0	44	44
2	150	145	0	19	11	2	16	13	-1	54	55	1	20	15
3	112	110	1	51	50				0	16	14	2	65	64
4	34	27	2	31	26	10, <, -9			1	44	44	3	33	35
5	32	35	3	45	44				2	32	35	4	58	53
6	15	10	4	25	23	-6	19	18	3	25	24	5	16	16
7	52	54	5	57	55	-5	9*	7	4	153	152			
8	49	45				-4	45	45	5	18*	24	10, <, -1		
9, <, 0			9, <, 3			-3	34	34						
						-2	10*	3	10, <, -5			-6	10*	15
			-5	9*	9	-1	10*	11				-5	30	28
-8	21	20	-4	44	45	0	10*	3	-7	48	51	-4	10*	10
-7	37	35	-3	48	48	1	37	37	-6	46	49	-3	50	47
-6	40	41	-2	25	28	2	42	42	-5	58	57	-2	21	23
-5	108	111	-1	33	30				-4	77	77	-1	11*	7
-4	34	36	0	20	23	10, <, -8			-3	69	72	0	109	99
-3	51	60	1	29	31				-2	76	77	1	11*	9
-2	10*	14	2	59	52	-6	9*	10	-1	10*	5	2	149	144
-1	17	17	3	59	52	-5	53	56	0	122	121	3	28	30
0	10*	12	4	35	37	-4	10*	17	1	43	43	4	20	20
1	15	17	5	55	54	-3	29	29				5	11*	8
2	31	28				-2	76	76	10, <, -4					
3	37	41	9, <, 4			-1	41	40				10, <, 0		
4	110	104				0	30	32	-8	8*	12			
5	18	17	-4	62	63	1	97	101	-7	43	41	-6	10*	5
6	52	52	-3	9*	4	2	10*	5	-6	62	65	-5	10*	2
7	10*	1	-2	10*	13	3	11*	12	-5	89	98	-4	35	36
8	9*	9	-1	10*	9	4	109	106	-4	49	45	-3	58	58
			0	42	44	5	24*	9	-3	17	25	-2	24	22
9, <, 1			1	25	28	6	83	41	-2	51	53	-1	11*	11
			2	10*	14	7	32	9	-1	137	137	0	28	25
-8	19	15	3	11*	5				0	131	130	1	49	47
-7	9*	9							1	39	44			

10, <, 0	1	51	59	0	50	49	11, <, -1	0	21	19
2 38 38	2	31	35	1	38	38				
3 47 43				2	52	55	-6 14 13		12, <, -7	
4 65 59	11, <, -10						-5 28 30			
5 52 49				11, <, -5			-4 24 29	-5 20 22		
6 17 20	-2 35 45			-3 10* 11	-5 24 22	-2 10* 7	-3 10* 11	-4 9* 13		
	-1 9* 11			-4 30 34	-1 33 85	-2 10* 7	-3 21 15	-2 46 45		
	0 9* 4			-3 31 33	0 57 55	1 21 23	-1 21 21	9 10* 5		
10, <, 1	1 12 17			-2 10* 7	1 21 23	2 43 44	1 20 23			
-5 33 35	11, <, -9			-1 127 124	2 43 44	3 11* 11				
-4 16 13				0 18 15	3 11* 11					
-3 56 59	-2 39 33			1 37 39	4 27 34			12, <, -5		
-2 41 40	-1 40 41									
-1 59 57	0 20 23			11, <, -4	11, <, 0	-3 24 24				
0 42 45	1 21 23					-2 14 11				
1 64 59	2 10* 8			-7 28 29	-4 10* 9	-1 40 40				
2 60 59				-6 35 37	-2 32 31	0 14 15				
3 32 28	11, <, -9			-5 9* 9	-1 20 17	1 32 35				
4 54 50				-4 10* 11	1 42 43					
5 51 50	-5 9* 9			-3 48 42	2 11* 11			12, <, -5		
	-4 9* 8			-2 79 76						
10, <, 2	-3 10* 5			-1 33 35	11, <, 1	-4 30 28				
	-2 10* 2			0 18 15		-3 22 22				
-5 23 19	-1 10* 3				-4 25 21	-2 9* 5				
-4 25 21	0 75 76			11, <, -3	-3 9* 1	-1 25 26				
-3 10* 9	1 93 93				-2 10* 15	0 10* 15				
-2 17 20	2 32 23			-6 17 18	-1 31 34	1 10* 9				
-1 10* 15				-5 47 44	0 57 59					
0 28 31	11, <, -7			-4 22 20				12, <, -3		
1 11* 14				-3 10* 6	11, <, 2					
2 17 18	-6 35 34			-2 10* 8		-5 48 44				
3 20 23	-5 20 19			-1 10* 16	-2 19 23	-1 71 67				
	-4 10* 15			0 86 83						
10, <, 3	-3 38 35			1 60 61	11, <, 3			12, <, -2		
	-2 10* 10									
-4 33 35	-1 22 21			11, <, -2	-1 37 39	-2 35 32				
-3 17 17	0 10* 9					-1 17 13				
-2 10* 7	1 29 24			-5 10* 12	12, <, -9					
-1 92 97	2 74 71			-4 15 17				12, <, -1		
0 95 102				-3 10* 9	-3 29 29					
	11, <, -5			-2 47 49	-1 9* 7	-3 20* 5				
10, <, 4				-1 39 39		-1 47 47				
-3 15 12	-5 13 14			0 17 16	12, <, -8	0 80 74				
-2 38 37	-4 10* 17			1 36 34						
-1 9* 12	-3 25 32			2 53 57	-3 16 14	12, <, 0				
0 38 39	-2 17 21				-2 25 25					
	-1 25 22				-1 31 30	-1 13* 7				

Tabelle A9 : Atomparameter und Temperaturfaktoren von 1.2.3.4-Tetra-O-benzoyl-β-D-xylopyranose

Anisotroper Temperaturfaktor : $\exp \left[-2\pi^2 (U_{11}^2 a^{*2} + U_{22}^2 b^{*2} + U_{33}^2 c^{*2} + U_{12}^2 hka^* b^* + 2U_{13}^2 hla^* c^* + 2U_{23}^2 klb^* c^*) \right]$

Isotroper Temperaturfaktor : $\exp \left[-2\pi^2 U (2 \sin \theta / \lambda)^2 \right]$, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
C (1)	0,2645(2)	-0,4983(2)	-0,2697(4)	3,8(2)	4,1(2)	5,8(2)	-0,7(2)	1,0(2)	-0,6(2)
C (2)	0,2189(2)	-0,4290(2)	-0,2963(4)	3,4(2)	4,3(2)	4,8(2)	-0,9(2)	0,7(2)	-0,0(2)
C (3)	0,1801(2)	-0,4054(2)	-0,1716(4)	3,4(2)	3,8(2)	5,4(2)	-0,3(2)	1,0(2)	-0,1(2)
C (4)	0,2387(3)	-0,4209(2)	-0,0222(4)	4,7(2)	4,2(2)	5,0(2)	-1,1(2)	0,7(2)	-0,5(2)
C (5)	0,2733(3)	-0,4923(2)	-0,0152(5)	5,0(2)	4,7(2)	4,9(2)	-0,7(2)	-0,2(2)	-0,2(2)
O (5)	0,3172(2)	-0,5062(2)	-0,1276(3)	4,1(1)	4,7(2)	6,6(2)	0,0(1)	-0,0(1)	-0,5(1)
O (10)	0,1956(2)	-0,5486(1)	-0,2974(3)	3,7(1)	3,5(1)	6,2(2)	-0,6(1)	1,3(1)	-1,1(1)
O (11)	0,2877(2)	-0,6237(2)	-0,3649(3)	4,0(2)	5,1(2)	7,6(2)	0,5(1)	1,2(1)	-0,5(2)
O (11)	0,2169(2)	-0,6112(2)	-0,3442(4)	4,1(2)	3,4(2)	4,5(2)	-0,1(2)	0,1(2)	0,1(2)
C (12)	0,1431(2)	-0,6603(2)	-0,3661(4)	4,2(2)	3,6(2)	4,4(2)	-0,4(2)	0,1(2)	-0,1(2)
C (13)	0,1576(3)	-0,7268(2)	-0,4094(4)	6,0(3)	4,6(3)	4,7(2)	-0,2(2)	0,7(2)	-0,7(2)
C (14)	0,0903(3)	-0,7743(3)	-0,4337(5)	7,7(3)	5,2(3)	6,2(3)	-1,3(3)	0,3(3)	-0,9(2)
C (15)	0,0097(3)	-0,7561(3)	-0,4127(6)	7,2(3)	6,0(3)	8,5(4)	-3,0(3)	0,6(3)	-1,0(3)
C (16)	0,0041(3)	-0,6913(3)	-0,3685(4)	5,0(3)	8,1(4)	11,5(5)	-1,3(3)	2,3(3)	-1,2(3)
C (17)	0,0632(3)	-0,6418(2)	-0,3434(6)	5,0(3)	4,7(3)	8,9(4)	-0,8(2)	1,6(2)	-1,3(2)
O (20)	0,2875(2)	-0,3817(1)	-0,3098(3)	3,5(1)	4,8(2)	5,5(2)	-1,2(1)	0,9(1)	0,4(1)
O (21)	0,1917(2)	-0,3171(2)	-0,4689(4)	4,1(2)	6,2(2)	9,4(2)	-0,8(1)	-0,2(2)	2,0(2)
C (21)	0,2646(3)	-0,5279(2)	-0,4007(5)	4,7(2)	4,6(2)	6,1(3)	-0,6(2)	1,6(2)	-0,1(2)
C (22)	0,3406(3)	-0,5229(2)	-0,4026(4)	4,6(2)	4,4(2)	5,4(2)	-1,3(2)	1,8(2)	-0,7(2)
C (23)	0,3263(3)	-0,4634(6)	-0,4634(6)	6,5(3)	5,1(3)	8,2(3)	-0,9(2)	2,5(3)	0,3(3)
C (24)	0,3960(4)	-0,1746(3)	-0,4568(6)	9,9(4)	4,3(3)	10,0(4)	-1,7(3)	4,2(3)	-0,1(3)
C (25)	0,4802(3)	-0,1950(3)	-0,3901(6)	7,2(3)	7,1(4)	9,0(4)	-3,5(3)	4,2(3)	-2,3(3)
C (26)	0,4937(3)	-0,2584(3)	-0,3351(6)	4,4(2)	9,0(4)	7,8(3)	-1,9(3)	2,3(2)	-0,7(3)
C (27)	0,4258(3)	-0,3049(2)	-0,3389(5)	4,4(2)	6,2(3)	5,8(3)	-1,0(2)	1,8(2)	-0,1(2)

Fortsetzung Tabelle A 9 :

Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
O (30)	0,1023(2)	-0,4457(1)	-0,1715(3)	2,8(1)	4,6(2)	5,3(2)	-0,3(1)	0,7(1)	0,7(1)
O (31)	0,0255(2)	-0,3830(2)	-0,3559(4)	4,5(2)	7,1(2)	11,6(3)	-1,0(2)	-0,8(2)	5,0(2)
C (31)	0,0286(2)	-0,4285(2)	-0,2709(5)	3,4(2)	4,5(2)	6,6(3)	0,3(3)	0,6(2)	0,4(2)
C (32)	-0,0461(2)	-0,4735(2)	-0,2596(5)	3,3(2)	4,3(2)	7,0(3)	0,2(2)	1,2(2)	-0,1(2)
C (33)	-0,0469(3)	-0,5098(3)	-0,1348(5)	4,9(3)	7,9(4)	6,9(3)	-1,0(2)	1,3(2)	1,3(3)
C (34)	-0,1195(4)	-0,5503(4)	-0,1309(7)	6,1(3)	11,1(5)	13,7(6)	-2,4(3)	2,3(3)	3,4(4)
C (35)	-0,1879(3)	-0,5541(3)	-0,2484(8)	4,8(3)	10,0(5)	13,7(6)	-2,3(3)	1,8(3)	2,4(4)
C (36)	-0,1871(3)	-0,5187(3)	-0,3749(7)	4,1(3)	7,6(4)	11,6(3)	-0,9(3)	0,0(3)	0,2(4)
C (37)	-0,1166(3)	-0,4771(3)	-0,3813(6)	4,2(2)	6,0(3)	8,4(3)	-0,3(2)	0,4(2)	0,1(3)
O (40)	0,3090(2)	-0,3708(1)	-0,0020(3)	4,4(1)	4,8(2)	4,9(2)	-1,2(1)	0,6(1)	-0,9(1)
O (41)	0,3267(2)	-0,3776(2)	0,2398(3)	7,4(2)	7,9(2)	5,0(2)	-2,6(2)	0,7(2)	-0,5(2)
C (41)	0,3477(3)	-0,3538(2)	0,1364(4)	4,7(2)	4,9(3)	4,5(2)	-0,1(2)	0,5(2)	-0,7(2)
C (42)	0,4178(2)	-0,3017(2)	0,1420(4)	4,0(2)	4,6(2)	4,9(2)	-0,2(2)	0,4(2)	-1,0(2)
C (43)	0,4689(3)	-0,2827(3)	0,2756(5)	6,0(3)	8,6(4)	4,6(2)	-1,8(3)	0,7(2)	-1,3(2)
C (44)	0,5341(3)	-0,2343(3)	0,2836(5)	6,2(3)	10,1(4)	5,7(3)	-2,7(3)	0,2(2)	-2,5(3)
C (45)	0,5481(3)	-0,2044(3)	0,1610(6)	5,1(3)	7,9(4)	6,9(3)	-1,9(2)	1,2(2)	-1,7(3)
C (46)	0,4970(4)	-0,2224(3)	0,0271(5)	8,1(3)	7,7(4)	5,8(3)	-2,8(3)	1,5(3)	-0,5(3)
C (47)	0,4321(3)	-0,2717(3)	0,0179(5)	6,2(3)	6,6(3)	5,1(3)	-1,5(2)	0,5(2)	-0,5(2)
C (101)	-0,2657(2)	-0,2377(2)	-0,2396(4)	3,8(2)	4,1(2)	5,0(2)	-0,7(2)	0,6(2)	0,2(2)
C (102)	-0,2196(2)	-0,3024(2)	-0,2374(4)	4,0(2)	4,1(2)	4,8(2)	-0,9(2)	1,0(2)	-0,6(2)
C (103)	-0,1563(2)	-0,3226(2)	-0,0925(2)	3,5(2)	4,5(2)	5,6(2)	-0,6(2)	0,9(2)	0,4(2)
C (104)	-0,1916(3)	-0,3006(2)	0,0381(4)	4,2(2)	5,6(3)	4,7(2)	-1,0(2)	0,6(2)	0,2(2)
C (105)	-0,2323(3)	-0,2311(3)	0,0178(5)	5,4(2)	5,8(3)	5,2(2)	-0,9(2)	2,0(2)	-0,9(2)
C (105)	-0,2979(2)	-0,2266(2)	-0,1164(3)	4,2(2)	4,7(3)	5,9(2)	0,1(1)	1,3(1)	0,2(1)
O (110)	-0,2048(2)	-0,1856(1)	-0,2555(3)	3,9(1)	3,7(1)	5,6(2)	-0,3(1)	0,9(1)	0,4(1)
O (111)	-0,3152(2)	-0,1087(2)	-0,3110(3)	4,2(2)	5,3(2)	8,1(2)	0,6(1)	0,6(1)	1,1(2)
C (111)	-0,2378(3)	-0,1212(2)	-0,2884(4)	5,0(2)	4,6(2)	4,3(2)	0,1(2)	0,7(3)	0,2(2)
C (112)	-0,1684(3)	-0,0708(2)	-0,2931(4)	4,8(2)	4,1(2)	4,2(2)	-0,2(2)	0,5(2)	-0,3(2)
C (113)	-0,1905(3)	-0,0020(2)	-0,3114(5)	5,7(3)	4,6(3)	4,8(2)	-0,1(2)	0,6(2)	-0,1(2)
C (114)	-0,1264(4)	0,0467(2)	-0,3133(5)	9,6(4)	4,1(3)	5,4(3)	-0,9(3)	1,1(3)	-0,2(2)

Fortsetzung Tabelle A 9 :

Atom	x	y	z	$U_{11} \cdot 10^2$	$U_{22} \cdot 10^2$	$U_{33} \cdot 10^2$	$U_{12} \cdot 10^2$	$U_{13} \cdot 10^2$	$U_{23} \cdot 10^2$
C(115)	-0,0413(3)	0,0274(3)	-0,2974(5)	7,3(3)	6,1(3)	6,7(3)	-2,2(3)	1,6(3)	0,0(3)
C(116)	-0,0195(3)	-0,0414(3)	-0,2812(6)	5,5(3)	6,8(4)	9,4(4)	-1,7(3)	1,8(3)	-1,0(3)
C(117)	-0,0822(3)	-0,0906(2)	-0,2765(6)	5,0(2)	3,9(2)	8,9(4)	-0,6(2)	1,5(2)	-0,4(2)
O(120)	-0,2850(2)	-0,3600(1)	-0,2578(3)	4,7(1)	4,4(2)	4,5(2)	-1,3(1)	0,8(1)	-0,6(1)
O(121)	-0,3061(2)	-0,3485(5)	-0,4995(3)	8,7(2)	8,3(3)	4,8(2)	-3,7(2)	1,0(2)	0,4(2)
C(121)	-0,3243(3)	-0,3754(2)	-0,3982(4)	4,9(2)	4,8(3)	5,3(2)	-0,7(2)	0,6(2)	-0,6(2)
C(122)	-0,3927(2)	-0,4296(2)	-0,4051(4)	4,3(2)	4,3(2)	5,2(2)	-0,5(2)	0,9(2)	-0,9(2)
C(123)	-0,4029(3)	-0,4644(3)	-0,2842(5)	7,7(3)	8,3(3)	5,1(3)	-3,5(3)	0,9(2)	-1,0(3)
C(124)	-0,4683(4)	-0,5138(3)	-0,2985(6)	10,6(4)	8,6(4)	6,9(3)	-4,8(4)	3,4(3)	-1,0(3)
C(125)	-0,5253(3)	-0,5262(3)	-0,4315(6)	5,6(3)	7,3(4)	8,4(3)	-2,2(2)	2,6(2)	-3,5(3)
C(126)	-0,5136(3)	-0,4920(3)	-0,5506(5)	5,9(3)	7,3(4)	7,0(3)	-1,7(3)	0,4(2)	-2,0(3)
C(127)	-0,4470(3)	-0,4441(3)	-0,5392(5)	6,6(3)	6,1(3)	5,5(5)	-1,6(2)	0,5(2)	-0,4(1)
O(131)	0,0023(2)	-0,3488(2)	-0,0774(4)	4,8(2)	8,2(3)	12,2(3)	-0,3(2)	-0,6(2)	5,3(2)
C(131)	-0,0025(3)	-0,3025(2)	-0,0048(6)	3,6(2)	4,7(2)	7,8(3)	0,1(2)	0,6(2)	0,4(2)
C(132)	0,0723(3)	-0,2606(2)	-0,0268(5)	3,6(2)	3,9(2)	8,5(5)	0,1(2)	1,4(2)	-0,5(2)
C(133)	0,0727(3)	-0,2326(3)	-0,1604(6)	5,2(3)	5,1(3)	9,8(4)	0,9(2)	2,8(3)	0,2(3)
C(134)	0,1481(4)	-0,1967(3)	-0,1730(8)	7,3(4)	6,2(3)	14,3(6)	0,7(3)	6,0(4)	1,9(4)
C(135)	0,2180(3)	-0,1914(3)	-0,0575(10)	4,7(3)	6,2(4)	22,0(9)	-0,2(3)	5,5(4)	0,6(5)
C(136)	0,2169(3)	-0,2194(3)	0,0754(8)	3,6(2)	6,6(4)	15,7(6)	0,4(3)	0,8(3)	-2,6(4)
C(137)	0,1441(3)	-0,2554(3)	0,0924(6)	4,0(2)	5,9(3)	9,3(4)	0,6(2)	1,1(2)	-1,3(3)
O(130)	-0,0794(2)	-0,2816(1)	-0,0952(3)	3,1(1)	4,7(2)	6,2(1)	-0,3(1)	0,7(1)	0,4(1)
O(140)	-0,2608(2)	-0,3471(2)	0,0515(3)	4,0(1)	6,2(2)	5,7(2)	-0,8(1)	0,9(1)	1,5(2)
O(141)	-0,1683(2)	-0,4162(2)	0,2031(5)	5,1(2)	9,2(3)	12,3(3)	0,1(2)	-0,5(2)	4,5(3)
C(141)	-0,2403(3)	-0,4030(3)	0,1357(5)	5,2(3)	6,4(3)	6,4(3)	0,1(2)	1,7(2)	1,2(2)
C(142)	-0,3194(3)	-0,4462(2)	0,1304(5)	5,3(2)	5,8(3)	5,8(3)	-0,3(2)	2,2(2)	0,3(2)
C(143)	-0,3086(3)	-0,5133(3)	0,1781(7)	6,8(3)	6,5(3)	10,5(4)	0,6(3)	2,8(3)	0,3(2)
C(144)	-0,3805(5)	-0,5557(3)	0,1699(8)	12,0(5)	5,9(4)	13,3(6)	-1,0(4)	7,0(4)	1,2(4)
C(145)	-0,4631(4)	-0,5314(3)	0,1118(7)	8,9(4)	6,3(4)	12,0(5)	-2,3(3)	6,0(4)	-2,2(3)
C(146)	-0,4748(3)	-0,4640(3)	0,0656(6)	5,9(3)	7,7(4)	9,8(4)	-1,6(3)	3,7(3)	-2,3(3)
C(147)	-0,4031(3)	-0,4215(3)	0,0741(5)	5,6(3)	6,1(3)	7,0(3)	-0,9(2)	2,4(2)	-0,7(2)

Fortsetzung Tabelle A 9:

Atom	x	y	z	$U \cdot 10^2$
H (1)	0,305(3)	-0,500(3)	-0,349(5)	7(1)
H (2)	0,177(3)	-0,433(2)	-0,383(4)	5(1)
H (3)	0,166(3)	-0,350(2)	-0,178(4)	4(1)
H (4)	0,205(3)	-0,416(2)	0,055(5)	5(1)
H (51)	0,316(3)	-0,498(2)	0,077(4)	5(1)
H (52)	0,225(3)	-0,525(2)	-0,014(4)	7(1)
H (13)	0,223(3)	-0,734(3)	-0,403(5)	8(2)
H (14)	0,094(3)	-0,824(2)	-0,467(5)	8(1)
H (15)	-0,034(3)	-0,785(2)	-0,431(4)	6(1)
H (16)	-0,051(3)	-0,679(3)	-0,337(5)	9(2)
H (17)	0,054(3)	-0,595(3)	-0,312(5)	7(2)
H (23)	0,260(3)	-0,208(2)	-0,517(5)	6(1)
H (24)	0,388(3)	-0,129(3)	-0,493(5)	9(2)
H (25)	0,528(4)	-0,160(4)	-0,391(7)	14(2)
H (26)	0,544(3)	-0,269(2)	-0,298(5)	9(1)
H (27)	0,439(3)	-0,362(2)	-0,300(4)	6(1)
H (33)	0,007(3)	-0,507(3)	-0,050(5)	9(2)
H (34)	-0,120(2)	-0,574(2)	-0,022(4)	6(1)
H (35)	-0,232(4)	-0,582(3)	-0,234(6)	12(2)
H (36)	-0,236(3)	-0,518(3)	-0,461(6)	11(2)
H (37)	-0,113(3)	-0,450(2)	-0,475(5)	8(1)
H (43)	0,463(3)	-0,306(2)	0,364(4)	7(1)
H (44)	0,560(3)	-0,222(3)	0,383(5)	10(2)
H (45)	0,591(3)	-0,162(2)	0,162(5)	7(1)
H (46)	0,509(3)	-0,205(2)	-0,060(5)	8(2)
H (47)	0,396(3)	-0,285(3)	-0,071(5)	7(2)
H(101)	-0,313(2)	-0,238(2)	-0,331(4)	5(1)
H(102)	-0,191(2)	-0,308(2)	-0,321(4)	3(1)
H(103)	-0,144(3)	-0,378(3)	-0,089(5)	6(2)
H(104)	-0,144(2)	-0,302(2)	0,131(4)	3(1)
H(151)	-0,257(3)	-0,221(2)	0,091(4)	5(1)
H(152)	-0,194(3)	-0,201(2)	0,020(5)	6(1)
H(113)	-0,249(3)	0,014(2)	-0,328(4)	6(1)
H(114)	-0,142(3)	0,095(3)	-0,328(6)	10(2)
H(115)	0,007(3)	0,070(3)	-0,289(6)	10(2)
H(116)	0,047(3)	-0,057(3)	-0,285(6)	10(2)
H(117)	-0,069(3)	-0,139(3)	-0,264(5)	8(2)
H(123)	-0,361(3)	-0,454(2)	-0,193(5)	7(1)
H(124)	-0,465(3)	-0,533(2)	-0,210(5)	9(1)
H(125)	-0,572(3)	-0,566(2)	-0,441(4)	6(1)
H(126)	-0,554(3)	-0,501(3)	-0,644(5)	9(2)
H(127)	-0,439(3)	-0,420(3)	-0,627(5)	9(2)
H(133)	0,018(3)	-0,238(2)	-0,242(4)	6(1)
H(134)	0,143(3)	-0,178(3)	-0,261(6)	10(2)
H(135)	0,263(3)	-0,170(2)	-0,067(5)	8(1)
H(136)	0,269(3)	-0,215(3)	0,171(5)	8(2)
H(137)	0,142(3)	-0,276(2)	0,190(5)	8(1)
H(143)	-0,255(2)	-0,528(2)	0,209(4)	5(1)
H(144)	-0,370(3)	-0,605(3)	0,201(5)	10(2)
H(145)	-0,511(3)	-0,563(3)	0,119(5)	9(2)
H(146)	-0,535(3)	-0,446(2)	0,029(4)	7(1)
H(147)	-0,410(2)	-0,372(2)	0,040(4)	6(1)

Tabelle A 10: Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren
von 1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose

-19.0,-	9	12*	0	1	13*	7	2	63	64	3	593	599		
				2	219	217	3	245	243	4	232	235		
3	21	17	-13.0,-	3	94	99	4	155	145	5	215	211		
4	29	28		4	58	59	5	85	71	5	250	252		
			1	145	147	5	71	62	6	157	164	7	448	453
-18.0,-L			2	113	114	5	44	40	7	124	113	3	119	115
			3	181	175	7	252	253	8	98	90	9	49	49
1	13*	4	4	59	53	8	14*	20	9	41	39	10	14*	14
2	24	15	5	135	123	9	28	24	10	55	53	11	13*	3
3	25	25	5	14*	5	10	13*	15	11	13*	2			
4	13*	3	7	99	92	11	12*	16				0.0,-		
5	25	30	8	14*	2				-4.0,-L					
6	25	19	9	13*	9	-8.0,-						1	373	380
			10	55	57							2	543	553
-17.0,-L						1	23	18	1	371	365	3	947	979
			-12.0,-			2	542	527	2	221	215	4	39	35
1	39	32				3	313	318	4	554	555	5	355	355
2	14*	0	1	85	81	4	137	138	5	23	7	5	45	37
3	25	24	2	305	301	5	248	244	6	131	131	7	390	392
4	39	40	3	14*	10	6	325	318	7	75	72	8	134	125
5	13*	13	4	97	102	7	32	46	8	22	15	9	74	72
6	43	44	5	74	55	8	14*	19	9	14*	7	10	35	35
7	48	47	5	39	40	9	35	41	10	33	35	11	12*	5
			7	23	3	10	14*	15	11	13*	9			
-16.0,-L			8	45	45	11	28	33				1.0,-		
			9	88	85				-3.0,-					
1	24	20	10	45	48	-7.0,-L						1	305	302
2	59	74							1	100	92	2	473	491
3	37	35	-11.0,-			1	12*	7	2	191	197	3	1083	1095
4	14*	23				2	103	104	3	122	117	4	373	370
5	49	45	1	31	34	3	171	150	4	478	475	5	223	225
6	235	241	2	58	58	4	88	80	5	23	15	5	175	170
7	19	13	3	71	54	5	174	173	6	69	55	7	295	295
8	29	25	4	20	22	6	92	88	7	82	65	8	75	61
			5	120	124	7	14*	19	8	377	375	9	29	14
-15.0,-L			5	14*	9	8	104	95	9	35	34	10	20	21
			7	55	54	9	14*	6	10	59	54	11	48	43
1	55	59	8	28	23	10	44	47	11	45	47			
2	351	371	9	22	14	11	25	20				2.0,-		
3	55	55	10	35	30				-2.0,-L					
4	55	57				-6.0,-L						0	815	830
5	59	57	-10.0,-						1	253	259	1	535	552
6	238	241				1	175	169	2	424	417	2	100	101
7	29	34	1	59	55	2	102	104	3	343	350	3	278	253
8	27	19	2	83	75	3	35	39	4	19	15	4	599	584
9	12*	13	3	192	190	4	390	372	5	74	70	5	29	19
			4	13*	14	5	75	65	5	222	227	5	105	107
-14.0,-L			5	54	43	6	29	16	7	18*	51	7	74	87
			5	199	195	7	91	89	8	269	271	8	15*	3
1	15*	2	7	42	37	8	58	59	9	51	57	9	47	41
2	15*	10	8	40	52	9	14*	7	10	53	54	10	14*	12
3	259	274	9	21	3	10	44	43	11	70	71			
4	138	139	10	13*	10	11	45	44				3.0,-		
5	82	85	11	12*	7				-1.0,-					
6	59	51				-5.0,-L						0	308	331
7	120	124	-9.0,-						1	203	199	1	55	55
8	13*	0				1	238	235	2	585	607			

3.0.-	3 201 121	12.0.-	-17.1.L	9 54 55
	4 331 315			9 37 34
2 72 54	5 51 53	0 53 57	2 23 19	
3 343 330	5 14* 7	1 208 194	3 12* 5	-13.1.-
4 508 437	7 45 37	2 117 122	4 34 37	
5 47 51	8 29 35	3 57 59		1 241 240
6 21 24	9 13* 4	4 52 59		2 144 157
7 14* 5		5 147 156	-18.1.L	3 72 56
8 58 51	8.0.-	6 41 43	1 55 60	4 125 135
9 29 25		7 34 32	2 33 37	5 90 93
10 25 25	0 521 502		3 41 40	6 53 49
	1 138 149	13.0.-	4 23 31	7 90 91
4.0.-	2 31 35		5 49 50	8 119 119
	3 43 40	0 105 106	6 45 50	9 30 28
1 55 45	4 28 30	1 194 192		10 31 37
2 143 141	5 147 159	2 349 337	-17.1.L	
3 803 789	5 27 25	3 49 46		-12.1.-
4 510 502	7 83 85	4 121 124	1 89 89	
5 193 193	8 52 55	5 14* 14	2 33 30	1 223 233
6 14* 8	9 12* 3	5 12* 2	3 24 23	2 144 138
7 73 71			4 20 20	3 47 48
8 104 103	9.0.L	14.0.-	5 79 80	4 154 157
9 14* 2			6 51 45	5 152 151
10 21 15	0 59 50	0 15* 9	7 54 53	6 75 75
	1 175 170	1 141 149		7 70 71
5.0.-	2 24 22	2 75 82	-15.1.L	8 43 49
	3 35 17	3 57 55		9 100 104
0 201 205	4 30 20	4 125 136	1 65 65	10 26 21
1 152 152	5 51 50	5 67 72	2 46 47	
2 325 319	6 127 129		3 70 71	-11.1.L
3 504 534	7 59 73	15.0.-	4 40 35	
4 460 449	8 52 54		5 54 51	1 64 55
5 57 39		0 118 111	6 31 32	2 205 210
6 14* 1	10.0.L	1 15* 11	7 53 55	3 63 62
7 65 53		2 228 230	8 37 33	4 58 52
8 55 58	0 441 438	3 22 23		5 125 127
9 35 41	1 137 179	4 50 63	-15.1.L	6 54 49
10 12* 12	2 43 38			7 118 114
	3 58 55	16.0.-	1 95 84	8 91 93
6.0.-	4 72 74		2 128 125	9 25 20
	5 73 71	0 14* 9	3 53 60	10 48 50
0 585 579	5 14* 14	1 44 40	4 242 237	
1 535 517	7 32 40	2 90 97	5 44 42	-10.1.-
2 54 75	8 59 51	3 45 43	6 121 121	
3 19 13			7 14* 14	1 454 445
4 42 27	11.0.L	17.0.L	8 74 75	2 225 223
5 39 33			9 27 27	3 81 78
6 14* 9	0 15* 22	0 22 22		4 45 39
7 21 22	1 55 53	1 23 26	-14.1.L	5 192 184
8 25 20	2 14* 3	2 45 32		6 218 223
9 13* 5	3 27 34		1 155 155	7 33 33
	4 152 153	18.0.-	2 117 111	8 35 33
7.0.-	5 25 11		3 90 87	9 52 70
	5 75 75	0 13* 9	4 253 245	10 13* 20
0 245 245	7 33 32	1 30 18	5 101 94	11 23 21
1 23 23			6 33 35	
2 20 3			7 65 60	

-9,1,-			-5,1,-			-1,1,-			3,1,-			1 233	219
1 425	434		1 427	442		1 255	257		01017	1025		2 103	100
2 359	355		2 349	350		21348	1376		1 137	139		3 303	293
3 86	90		3 143	148		31541	1560		2 124	123		4 51	37
4 115	118		4 324	325		4 61	65		3 395	379		5 133	120
5 97	95		5 305	292		5 408	402		5 87	70		6 19*	31
6 55	53		6 58	57		6 350	339		5 99	92		7 110	115
7 99	91		7 44	38		7 231	220		7 62	57		8 55	52
8 45	41		9 28	25		8 124	123		8 39	30		9 32	30
9 84	93		10 53	47		9 150	156		9 19*	22		8,1,-	
10 13*	27		11 28	37		10 19*	21		10 100	83		0 121	109
11 24	21					11 16*	21					1 71	51
-8,1,-			-4,1,-			0,1,-			4,1,-			2 132	125
1 219	212		1 555	593		1 715	735		0 509	484		3 338	330
2 281	275		2 552	560		2 948	973		1 53	50		4 111	105
3 301	291		3 255	259		3 506	509		2 199	189		5 33	34
4 199	199		4 241	230		4 88	86		3 755	719		6 19*	20
5 92	95		5 295	259		5 250	247		4 249	232		7 37	34
6 215	209		6 118	120		6 252	234		5 253	235		8 44	46
7 60	50		7 50	50		7 152	147		6 50	42		9 15*	13
8 54	50		8 57	77		8 118	117		7 154	153		9,1,-	
9 53	52		9 73	74		9 72	77		8 19*	25		0 192	183
10 42	44		10 50	55		10 49	43		9 37	43		1 105	105
11 12*	15		11 31	29		11 15*	9		10 54	43		2 25	23
-7,1,-			-3,1,-			1,1,-			5,1,-			3 81	82
1 215	198		1 644	545		1 543	550		0 326	333		4 117	113
2 155	145		2 625	624		21029	1073		1 271	272		5 155	150
3 279	259		3 272	257		3 455	447		2 425	405		6 185	184
4 241	229		4 293	255		4 363	335		3 657	622		7 55	65
5 135	131		5 225	213		5 103	98		4 25	29		8 30	30
6 189	179		6 120	110		6 328	323		5 80	72		10,1,-	
7 35	47		7 175	152		7 206	204		5 92	100		0 247	245
8 27	25		8 231	224		8 154	157		7 19*	17		1 44	45
9 60	59		9 19*	2		9 72	67		8 28	24		2 51	46
10 29	25		10 92	75		10 88	85		9 35	32		3 129	131
11 29	25		11 25	14		11 52	44		10 75	65		4 50	51
-6,1,-			-2,1,-			2,1,-			6,1,-			5 19*	27
1 554	553		1 652	670		0 631	639		0 237	233		6 43	22
2 156	154		2 92	95		1 921	936		1 155	145		7 49	52
3 302	299		3 172	154		2 553	556		2 275	259		8 15*	13
4 259	255		4 91	72		3 577	550		3 396	373		11,1,-	
5 419	393		5 492	475		4 297	274		4 148	144		0 85	86
6 74	55		6 357	340		5 148	143		5 111	111		1 94	86
7 81	81		7 35	47		6 121	115		6 33	35		2 97	100
8 50	49		8 183	177		7 119	111		7 121	120		3 75	73
9 55	57		9 119	127		8 132	127		8 31	30		4 50	49
10 27	27		10 54	58		9 112	104		9 45	42		5 45	33
11 12*	10		11 15*	15		10 17*	22		7,1,-			5 45	41
									0 347	333		7 30	19

12.1.-	2 98 34	5 163 155	10 14* 11	2 269 247
	3 91 30	5 112 116		3 292 262
0 184 173	4 35 40	7 82 78	-8.2.-	4 142 110
1 289 272	5 13* 11	9 43 44		5 160 149
2 129 120	5 34 37	9 13* 13	1 175 152	5 143 135
3 118 115		10 69 67	2 250 239	7 79 72
4 151 155	-17.2.-		3 299 287	9 90 57
5 30 25		-12.2.L	4 260 257	9 62 62
6 37 32	1 14* 13		5 75 64	10 56 54
7 29 34	2 14* 13	1 52 55	6 144 130	
	3 54 50	2 219 223	7 27 24	-3.2.-
13.1.-	4 29 25	3 184 183	8 29 30	
	5 49 47	4 189 189	9 52 45	11513 1543
0 45 45	5 30 28	5 99 86	10 55 55	2 652 551
1 185 181	7 37 42	5 116 113		3 705 592
2 284 255		7 95 101	-7.2.L	4 245 220
3 151 152	-15.2.-	8 50 56		5 54 43
4 102 39		9 63 58	1 225 215	5 309 295
5 17* 22	1 93 92	10 12* 6	2 145 142	7 151 153
6 33 37	2 195 193		3 443 436	9 317 309
	3 14* 14	-11.2.L	4 359 323	9 55 61
14.1.-	4 156 157		5 121 113	10 58 52
	5 37 39	1 105 111	6 74 57	
0 145 140	5 43 32	2 55 54	7 53 53	-2.2.-
1 55 59	7 79 75	3 91 83	8 51 54	
3 225 223	9 51 55	4 105 107	9 22 14	1 703 702
4 119 115		5 87 84	10 31 33	2 651 627
5 15* 29	-15.2.-	6 120 124		3 631 529
		7 74 79	-5.2.L	4 391 385
15.1.L	1 114 113	8 75 78		5 392 360
	2 204 191	9 32 31	1 440 427	6 393 357
0 132 127	3 110 107	10 31 34	2 239 225	7 55 50
1 154 148	4 123 121		3 157 145	9 211 204
2 58 55	5 130 129	-10.2.L	4 172 165	9 93 90
3 35 43	5 59 51		5 73 64	10 39 31
4 50 51	7 44 47	1 73 63	6 57 69	
	8 35 34	2 226 233	7 114 105	-1.2.-
16.1.L	9 53 54	3 73 72	8 49 37	
		4 109 93	9 113 113	1 533 532
0 53 55	-14.2.-	5 182 176	10 57 68	21945 2059
1 47 44		6 182 179		3 707 703
2 120 112	1 257 265	7 65 58	-5.2.L	4 307 304
3 44 41	2 60 51	9 139 139		5 78 55
	3 178 172	9 96 94	1 315 322	5 369 360
17.1.-	4 150 148	10 53 52	2 219 215	7 292 292
	5 124 119		3 214 207	9 219 210
0 57 57	5 93 91	-9.2.-	4 473 449	9 145 144
1 47 45	7 48 43		5 433 414	10 14* 14
	8 59 55	1 249 242	6 115 89	
18.1.-	9 48 45	2 213 202	7 86 75	0.2.-
		3 152 149	8 79 75	
0 29 27	-13.2.-	4 251 241	9 58 64	01270 1332
1 25 20		5 288 276	10 52 57	1 752 754
	1 92 98	6 32 35		21335 1373
-19.2.-	2 157 159	7 140 127	-4.2.-	3 219 187
	3 55 59	8 43 45		4 275 259
1 94 73	4 32 31	9 22 12	1 391 373	

0,2,-	4 350 327	7 42 42	5 49 57	-15,3,L
	5 379 353	8 63 67	6 41 40	
5 320 300	5 72 55	9 17 19		1 173 177
6 157 155	7 54 50		14,2,-	2 48 48
7 157 153	8 58 50	9,2,-		3 90 91
8 135 129	9 55 55		0 428 419	4 71 58
9 52 52	10 13* 15	0 119 110	1 155 149	5 27 26
10 35 41		1 175 163	2 104 105	6 78 75
	5,2,-	2 122 122	3 113 109	7 54 58
1,2,-		3 112 110	4 104 104	8 18 25
	0 50 42	4 125 124	5 127 123	
0 70 52	1 392 394	5 88 94		-15,3,L
1 381 375	2 589 574	6 93 92	15,2,-	1 214 215
2 495 475	3 292 276	7 14* 19		2 24 15
3 310 310	4 145 137	8 54 57	0 89 89	3 118 125
4 237 217	5 84 81		1 76 70	4 102 103
5 211 213	6 28 24	10,2,-	2 59 62	5 195 202
6 120 120	7 70 59		3 54 65	6 94 99
7 159 159	8 43 35	0 79 49	4 40 35	7 59 59
8 54 45	9 23 17	1 41 39		8 79 79
9 47 49	10 44 45	2 105 100	15,2,-	9 29 31
10 14* 12		3 38 34		
	5,2,-	4 178 177	0 40 42	-14,3,L
2,2,-		5 22 24	1 14* 15	
	0 176 156	6 36 24	2 120 117	1 187 190
0 291 267	1 258 241	7 23 29	3 73 71	2 175 178
1 735 723	2 448 429	8 12* 7		3 109 111
2 100 94	3 338 322		17,2,-	4 135 129
3 552 541	4 52 43	11,2,-		5 145 143
4 575 548	5 195 159		0 45 39	6 100 104
5 37 42	6 73 30	0 105 96	1 95 89	7 26 27
6 195 195	7 115 117	1 75 79	2 55 57	8 98 100
7 143 130	8 79 85	2 142 145		9 40 42
8 85 82	9 51 54	3 15* 9	19,2,-	
9 109 102		4 36 28		-13,3,L
10 105 99	7,2,-	5 41 48	0 13* 10	
		6 52 62	1 39 35	1 208 203
3,2,-		7 55 55		2 189 183
	0 490 459		-18,3,L	3 95 99
0 792 801	1 155 154	12,2,-		4 143 139
1 355 352	2 250 255		1 70 65	5 151 151
2 147 137	3 254 254		2 44 41	6 35 33
3 441 424	4 184 180	0 285 282	3 65 60	7 103 104
4 88 57	5 134 135	1 353 338	4 56 57	8 65 59
5 39 29	6 27 22	2 158 154	5 39 43	9 56 57
6 78 71	7 53 53	3 208 199	6 12* 24	10 32 32
7 90 85	8 53 50	4 189 181		-12,3,-
8 43 37	9 13* 10	5 55 55		
9 53 53		6 57 55	-17,3,L	
10 48 50	9,2,-	7 49 44		1 37 35
				2 45 45
4,2,-		13,2,-		3 99 99
	0 75 45			4 73 79
0 310 251	1 175 159	0 229 224		5 90 85
1 39 25	2 252 235	1 280 276		6 80 85
2 191 192	3 170 159	2 207 192		7 12* 13
3 279 249	4 55 54	3 64 59		
	5 113 109	4 102 95		1 200 192
	6 50 48			2 208 210
				3 171 159
				4 205 208
				5 59 57
				6 30 31

-12,3,._	10	34	33	2115	1152	6	127	114	7	62	65			
				3	595	585	7	95	95	8	45	52		
7	110	117	-7,3,._	4	379	354	8	111	115	9	14*	18		
8	35	35		5	313	294	9	74	77	10	20	22		
9	48	51	1	522	571	6	209	198	10	23	27			
10	29	29	2	452	454	7	35	35				5,3,._		
			3	231	272	8	230	225						
-11,3,._	4	147	133	9	114	114			2,3,._					
	5	72	58	10	85	82				0	27	34		
1	245	249	5	115	122			0	729	739	1	194	190	
2	60	52	6	115	122			11175	1199		2	141	151	
3	71	55	7	77	81	-2,3,._L		2	438	445	3	329	320	
4	143	142	8	91	81			3	247	247	4	145	138	
5	180	189	9	55	57	1	564	582	4	203	203	5	120	118
6	182	185	10	100	97	2	830	847	5	107	102	5	70	72
7	155	153				3	205	197	6	62	59	7	55	61
8	29	30	-5,3,._L			4	650	555	7	270	259	8	62	57
9	13*	5	1	308	305	5	202	190	8	59	93	9	13*	1
10	12*	8	2	101	97	6	150	150	9	134	132			
			3	311	314	7	176	166	10	44	41		7,3,._	
			4	304	292	8	118	108						
-10,3,._	5	153	158	9	71	65			3,3,._		0	330	317	
1	24	17	5	74	75	10	26	29			1	137	123	
2	152	144	6	123	117				0	545	707	2	247	240
3	125	117	7	153	154	-1,3,._L			1	582	595	3	127	124
4	27	25	8	57	72	1	717	748	2	524	633	4	140	142
5	92	85	10	100	100	2	145	1192	3	403	411	5	117	125
6	40	43				3	269	220	4	318	315	5	40	38
7	130	134	-5,3,._			4	158	138	5	98	103	7	45	48
8	85	90				5	331	323	6	112	114	8	14*	21
9	72	75	1	131	132	6	39	36	7	59	59	9	28	22
10	23	22	2	259	258	7	29	28	8	41	35			
			3	435	429	8	78	76	9	14*	11		8,3,._	
-9,3,._L	4	281	273	9	61	59			10	25	15			
	5	434	412	10	21	21						0	91	87
1	155	153	5	104	92				4,3,._L			1	336	327
2	35	31	6	92	85	0,3,._L			0	334	333	2	113	113
3	255	254	7	102	87	1	208	211	1	199	193	3	78	73
4	235	225	8	50	37	2	844	851	2	96	90	4	188	181
5	141	134	9	115	107	3	343	341	3	342	334	5	105	105
6	183	184				4	102	96	4	289	267	6	37	29
7	91	83	-4,3,._			5	254	272	5	289	274	7	33	32
8	14*	20				6	145	142	6	51	45	8	34	39
9	25	19	1	515	515	7	105	109	7	29	35			
10	42	50	2	289	273	8	347	349	8	51	65		9,3,._	
			3	321	319	9	112	109	9	73	68	0	161	155
-8,3,._	4	474	455	9	51	49			10	13*	12	1	222	228
	5	30	28	10								2	98	92
1	177	153	5	97	77				5,3,._			3	99	92
2	121	115	6	54	58	1,3,._			0	99	92	4	58	57
3	293	293	7	85	78				1	155	153	5	59	67
4	353	350	8	85	78	0	298	273	2	185	179	6	59	53
5	172	150	9	152	159	1	593	581	3	305	295	7	25	21
6	51	50	10	41	35	2	495	483	4	15*	35	8	12*	5
7	99	100				3	345	352	5	50	51			
8	22	29	-3,3,._			4	596	579	6	103	97			
9	79	97	1	547	545	5	304	302						

10.3.-	3 30 22	2 177 174	9 100 107	1 146 149
	4 30 24	3 103 106	10 31 35	2 321 309
0 103 97		4 50 63		3 598 589
1 132 122	15.3.L	5 119* 164	-9.4.-	4 399 396
2 31 23		6 14* 32		5 106 90
3 174 185	0 92 78	7 40 45	1 52 52	5 195 173
4 247 241	1 49 55	8 79 82	2 135 110	7 60 50
5 72 58	2 58 55	9 27 23	3 132 134	8 82 76
6 40 38	3 25 27		4 145 141	9 71 78
7 24 23		-13.4.L	5 149 157	10 94 93
8 19 17	17.3.-		5 52 60	
		1 197 204	7 25 21	-4.4.-
11.3.-	0 31 25	2 173 175	8 55 60	
	1 15* 18	3 248 259	9 75 75	1 605 501
0 203 200	2 55 45	4 227 229	10 13* 9	2 259 249
1 73 59		5 85 90		3 197 193
2 92 84	18.3.-	6 105 109	-9.4.-	4 548 525
3 50 57		7 43 42		5 119 110
4 53 75	0 55 75	8 31 26	1 191 193	5 136 129
5 54 58	1 38 29	9 20 15	2 155 151	7 49 47
6 92 99			3 400 390	8 111 100
7 35 32	-18.4.-	-12.4.L	4 295 295	9 15* 3
			5 132 134	10 31 25
12.3.-	1 59 55	1 54 57	6 74 72	
	2 23 14	2 74 72	7 44 35	-3.4.-
0 237 243	3 18 41	3 101 101	8 73 67	
1 128 121	4 51 49	4 113 119	9 38 34	1 589 685
2 143 147	5 54 54	5 162 170	10 41 47	2 522 515
3 205 210	6 21 24	6 154 159		3 928 929
4 95 102		7 21 17	-7.4.-	4 111 105
5 14* 19	-17.4.-	8 49 44		5 352 353
6 47 42		9 13* 15	1 593 590	5 125 121
	1 90 94	10 12* 11	2 305 304	7 57 56
13.3.-	2 59 52		3 553 539	8 68 55
	3 78 74	-11.4.L	4 95 89	9 34 34
0 137 135	4 53 58		5 51 43	10 95 91
1 68 55	5 15* 19	1 51 54	6 53 67	
2 256 251		2 184 189	7 114 123	-2.4.-
3 59 53	-15.4.-	3 183 188	8 39 89	
4 39 45		4 185 178	9 55 59	11291 1321
5 38 35	7 20 15	5 72 73	10 45 45	2 392 399
6 83 82	8 107 112	6 94 93		3 365 353
		7 75 69	-5.4.-	4 275 272
14.3.-	-15.4.-	8 38 40		5 347 339
		9 30 30	1 217 205	5 193 190
0 124 123	1 150 147	10 23 30	2 144 145	7 14* 18
1 140 139	2 97 88		3 145 144	8 115 105
2 148 145	3 41 39	-10.4.L	4 339 335	9 15* 25
3 84 91	4 151 150		5 205 202	10 14* 15
4 39 42	5 108 112	1 109 102	6 144 152	
5 25 32	6 35 37	2 94 94	7 55 45	-1.4.-
	7 55 51	3 117 113	8 154 144	
15.3.-	8 44 45	4 133 140	9 23 37	1 718 737
		5 72 73	10 105 110	21157 1191
0 81 97	-14.4.-	6 93 87		3 124 109
1 41 38		7 53 51	-5.4.-	4 290 294
2 14* 2	1 237 247	8 57 64		

-1,4,.-	4 235 275	7 64 69	5 57 59	-17,5,.-
5 257 258	5 241 235	8 35 32	5 22 25	1 30 25
5 257 243	5 117 117	9 24 28		2 92 92
7 104 97	7 52 53		13,4,.-	3 88 95
8 97 103	8 28 24	3,4,.-	0 134 131	4 41 32
9 55 53	9 58 52		1 210 209	5 51 55
10 27 24	10 48 51	0 290 270	2 144 142	5 12* 20
		1 552 549	3 75 75	7 31 33
0,4,.-	4,4,.-	2 58 46	4 50 51	
01151 1175	0 217 290	3 199 194	5 53 50	-16,5,.-
1 475 481	1 404 408	5 140 138	5 55 55	1 71 53
2 307 312	2 59 53	5 85 81		2 142 134
3 249 250	3 182 179	7 37 33	14,4,.-	3 85 84
4 152 159	4 134 123	8 26 16	0 95 87	4 74 74
5 252 247	5 145 140		1 173 169	5 50 52
6 145 137	5 81 58	9,4,.-	2 103 107	5 78 78
7 231 234	7 104 107	0 13* 10	3 32 26	7 34 31
8 35 41	8 73 77	1 203 199	4 51 49	8 20 20
9 57 59	9 91 80	2 81 78	5 38 87	-15,5,.-
10 40 38	10 12* 4	3 42 42		1 59 50
1,4,.-	5,4,.-	4 52 65	15,4,.-	2 30 14
0 224 222	0 207 208	5 15* 7	0 120 119	3 85 84
1 245 245	1 544 545	6 15* 7	1 38 32	4 70 59
2 263 265	2 74 59	7 28 19	2 52 49	5 57 53
3 394 393	3 243 240	8 21 22	3 13* 25	5 64 55
4 301 295	4 212 204	10,4,.-	4 42 35	7 13* 22
5 321 307	5 113 102	0 95 97		8 42 47
6 175 178	6 198 200	1 106 101	16,4,.-	
7 40 38	7 52 53	2 53 49	0 101 108	-14,5,.-
8 145 142	8 59 55	3 60 54	1 71 72	1 27 30
9 15* 12	9 44 48	4 246 241	2 51 51	2 91 98
10 41 43		5 62 56	3 42 35	3 43 43
2,4,.-	6,4,.-	6 55 63		4 111 113
01199 1214	0 157 157	7 13* 12	17,4,.-	5 151 159
1 859 885	1 503 500		0 50 43	5 118 113
2 214 214	2 70 71	11,4,.-	1 28 27	7 29 29
3 191 174	3 179 175	0 295 299	2 12* 9	8 42 37
4 225 209	4 159 154	1 271 266		9 41 33
5 174 155	5 115 111	2 199 192	19,4,.-	
6 101 105	6 28 24	3 309 299		-13,5,.-
7 235 238	7 85 84	4 50 62	0 31 82	1 31 31
8 37 35	8 54 58	5 100 108		2 59 58
9 155 150	9 27 25	6 103 99	-18,5,.-	3 95 90
10 41 37	7,4,.-	7 39 40		4 58 50
3,4,.-	0 357 358	12,4,.-	1 57 59	5 34 32
01027 1039	1 125 125	0 146 147	2 100 101	5 97 95
1 195 191	2 295 292	1 233 234	3 44 49	7 22 17
2 292 257	3 141 139	2 142 144	4 40 38	8 29 32
3 430 423	4 133 121	3 141 143	5 23 25	9 13* 14
	5 55 55	4 56 53		
	5 28 33			

-12.5.-	4 94 97	9 125 125	0 455 433	2 74 75
	5 59 53	10 73 76	2 125 123	3 245 235
1 374 386	5 14* 25		3 532 553	4 281 285
2 192 193	7 49 44	-3.5.-	4 87 90	5 57 54
3 131 130	9 112 119		5 196 178	6 158 162
4 411 409	9 50 57	11148 1167	6 122 119	7 119 116
5 215 215	10 51 59	2 450 457	7 245 259	8 84 92
6 115 114		3 198 184	8 125 123	9 30 28
7 104 105	-7.5.-	4 142 137	9 114 109	
8 45 35		5 413 397	10 25 27	5.5.-
9 23 15	1 594 550	6 254 251		0 304 295
10 31 33	2 208 202	7 72 88	2.5.-	1 309 295
	3 125 128	8 75 65		2 104 94
-11.5.-	4 85 72	9 73 57	0 907 972	3 114 110
	5 155 143	10 22 25	1 411 387	4 102 105
1 57 52	5 57 57		2 330 335	5 52 53
2 145 152	7 150 153	-2.5.-	3 239 232	6 29 26
3 141 129	8 59 59		4 370 343	7 64 53
4 82 73	9 15* 22	1 970 850	5 72 73	8 51 54
5 134 133	10 29 15	2 49 45	6 115 107	9 13* 15
6 72 78		3 242 243	7 175 155	
7 53 54	-5.5.-	4 579 562	8 15* 14	7.5.-
8 50 49		5 139 140	9 53 61	
9 13* 3	1 258 253	6 141 144	10 13* 5	0 272 255
10 33 39	2 269 252	7 90 85		1 199 191
	3 102 91	8 71 73	3.5.-	2 233 230
-10.5.-	4 53 43	9 45 43		3 151 148
	5 96 98	10 54 56	0 113 97	5 55 55
1 144 146	5 148 150		1 134 131	6 154 150
2 73 55	7 34 34	-1.5.-	2 444 427	7 45 38
3 95 94	8 105 107		3 348 343	8 43 45
4 209 212	9 79 73	1 255 240	4 180 169	9 33 29
5 231 224	10 115 115	2 209 201	5 178 165	
6 139 145		3 86 82	6 259 259	8.5.-
7 64 57	-5.5.-	4 244 240	7 101 91	
8 103 103		5 253 240	8 123 121	0 220 202
9 93 98	1 148 141	6 155 149	9 57 61	1 184 179
10 41 35	2 194 187	7 98 94	10 29 30	2 191 189
	3 85 90	8 97 76		3 48 42
-9.5.-	4 230 229	9 44 45	4.5.-	4 14* 9
	5 81 58	10 79 83		5 73 78
1 125 127	5 155 153	1 195 240	0 558 544	6 83 85
2 152 150	7 79 81		1 555 541	7 68 71
3 78 74	8 147 142	0.5.-	2 154 152	8 55 56
4 130 134	9 50 55		3 129 123	
5 170 163	10 57 57	2 405 411	4 84 75	9.5.-
6 42 37		3 118 106	5 59 52	
7 44 42	-4.5.-	4 120 105	6 76 78	0 109 99
8 74 77		5 278 279	7 75 82	1 209 215
9 14* 10	1 755 745	6 189 186	8 55 55	2 54 51
10 13* 15	2 617 504	7 104 105	9 94 97	3 89 88
	3 19 17	8 30 27	10 12* 9	4 110 110
-8.5.-	4 559 550	9 64 63		5 141 141
	5 54 45	10 28 33	5.5.-	6 15* 15
1 363 340	5 183 187			7 50 48
2 125 113	7 54 52	1.5.-	0 74 77	
3 95 99	8 243 245		1 437 435	

9.5.-	15.5.-	4 50 53	-10.5.L	4 107 95
8 31 23	0 55 55	5 57 60		5 145 119
	1 22 23	6 26 21	1 19 19	5 45 43
10.5.-	2 49 49	7 46 39	2 29 30	7 112 118
	3 45 45	8 21 20	3 211 213	8 110 112
0 113 115	4 39 43		4 257 269	9 95 85
1 325 334		-14.5.-	5 258 247	10 44 44
2 94 90	15.5.-	1 14* 8	6 123 127	
3 102 105		2 144 145	7 101 104	-5.5.L
4 245 245	0 39 34	3 74 78	8 84 94	
5 51 55	1 114 107	4 45 54	9 53 69	1 392 397
6 14* 22	2 35 45	5 128 135	10 37 32	2 412 398
7 30 27	3 35 32	6 120 123		3 104 93
		7 49 49	-9.5.L	4 284 290
11.5.-	17.5.-	8 49 59		5 215 213
		9 75 78	1 112 112	6 91 87
0 155 159	0 27 32		2 245 239	7 47 49
1 65 58	1 12* 12		3 54 51	8 193 201
2 414 421	2 21 25	-13.5.L	4 57 73	9 112 124
3 319 325			5 54 59	10 30 39
4 133 139	18.5.L	1 14* 20	6 202 201	
5 105 109		2 157 170	7 55 70	-4.5.L
6 69 68	0 37 41	3 127 127	8 50 45	
7 12* 14		4 85 84	9 41 39	1 394 401
	-18.5.-	5 122 134	10 43 45	2 242 240
12.5.L		6 110 117		3 190 189
	1 95 92	7 53 66	-8.5.L	4 389 378
0 159 154	2 20 20	8 45 45		5 177 167
1 191 191	3 47 45	9 54 54	1 74 59	6 126 125
2 22 13	4 35 35		2 231 222	7 165 167
1 179 191	5 25 21	-12.5.L	3 98 89	8 130 132
2 30 13			4 57 55	9 14* 12
3 93 94	-17.5.-	1 83 85	5 42 41	10 37 34
4 52 54		2 14* 13	6 88 87	
5 54 51	1 93 93	3 53 54	7 175 177	-3.5.L
6 40 37	2 21 23	4 187 196	8 93 110	
	3 55 55	5 273 276	9 94 101	1 727 729
13.5.-	4 45 42	6 58 63	10 82 84	2 239 249
	5 12* 24	7 99 113		3 158 155
0 131 140	6 13 15	8 58 63	-7.5.L	4 141 142
1 85 93		9 34 34		5 94 95
2 99 105	-16.5.-	10 55 58	1 457 443	6 171 169
3 53 52			2 155 174	7 75 78
4 99 101	1 129 134	-11.5.L	3 77 79	8 55 54
5 43 44	2 102 105		4 114 115	9 33 42
6 32 32	3 81 84	1 227 224	5 151 157	10 27 29
	4 33 29	2 115 107	6 105 105	
14.5.-	5 111 112	3 132 135	7 111 110	-2.5.L
	6 25 28	4 155 154	8 43 42	
0 147 159	7 47 53	5 147 143	9 55 59	1 558 554
1 115 118		6 21 19	10 39 44	2 168 171
2 29 25	-15.5.-	7 22 19		3 25 27
3 124 135		8 34 31	-5.5.-	4 515 593
4 49 47	1 53 52	9 13* 19		5 121 121
5 37 39	2 173 175	10 33 37	1 820 795	6 111 113
	3 95 99		2 554 555	7 54 78
			3 220 215	8 14* 18

-2,5,-	9 59 73	7,6,-	6 23 19	1 58 57
	10 12* 24		7 12* 17	2 45 45
9 47 51		0 299 293		3 35 35
10 59 50	3,5,-L	1 95 80	12,5,-L	4 24 27
		2 292 285		
-1,5,-L	0 279 289	3 237 225	0 151 164	-17,7,-L
	1 441 444	4 26 9	1 255 273	
1 253 251	2 301 305	5 140 151	2 59 79	1 53 54
2 165 154	3 209 202	6 93 101	3 50 51	2 98 105
3 281 280	4 150 145	7 32 38	4 55 73	3 40 45
4 291 233	5 112 102	8 46 35	5 43 45	4 33 29
5 131 121	5 107 114	9 35 28	5 35 31	5 38 43
6 145 137	7 205 211			5 34 38
7 201 202	8 42 50			
8 91 87	9 58 75	8,5,-L	13,5,-L	-15,7,-L
9 77 82	10 55 58	0 39 45	0 155 159	
10 20 17		1 170 165	1 41 39	1 151 151
	4,5,-L	2 154 150	2 51 61	2 42 41
0,5,-		3 106 115	3 135 145	3 13* 4
	0 594 579	4 100 103	4 22 19	4 71 95
0 453 449	1 444 450	5 92 80	5 57 63	5 55 61
1 482 489	2 174 179	6 40 34		5 31 33
2 313 324	3 155 155	7 51 56	14,5,-L	7 23 24
3 335 335	4 191 192	8 13* 9		
4 134 135	5 19 27		0 24 25	-15,7,-L
5 140 135	5 110 107		1 41 37	
6 44 43	7 100 113	9,6,-L	2 49 52	1 68 59
7 123 123	8 132 137	0 79 68	3 34 39	2 35 40
8 114 121	9 52 55	1 205 212	4 55 49	3 57 70
9 14* 13	10 24 24	2 86 91	5 38 44	4 52 72
10 42 43		2 95 91		5 82 87
	5,5,-L	3 127 128	15,5,-L	5 41 42
1,5,-		4 109 117		7 39 39
	0 57 55	5 39 41	0 147 152	8 12* 12
0 349 351	1 149 151	6 55 50	1 74 75	
1 127 125	2 43 41	7 56 64	2 59 55	-14,7,-L
2 95 111	3 133 135	8 21 20	3 42 43	
3 444 450	4 210 201		4 19 24	1 49 56
4 82 82	5 73 75	10,6,-L		2 82 91
5 94 90	5 115 119		15,6,-L	3 103 114
6 110 113	7 110 121	0 85 83		4 95 98
7 148 147	8 29 29	1 112 119	0 45 54	5 14* 9
8 23 29	9 13* 9	2 155 150	1 37 34	5 33 34
9 104 115		3 80 95	2 31 32	7 24 18
10 21 19	6,6,-L	4 150 158	3 43 45	8 47 53
		5 88 93		
2,5,-	0 725 711	6 14* 7	17,5,-L	-13,7,-L
	1 281 279	7 58 51		
0 578 588	2 107 115		0 13* 15	1 38 48
1 348 348	3 72 72	11,6,-L	1 42 41	2 14* 17
2 119 115	4 177 187			3 95 99
3 95 95	5 14* 14	0 81 86	19,6,-L	4 44 48
4 277 281	5 40 31	1 147 154		5 135 139
5 93 99	7 33 32	2 571 500	0 24 22	5 143 150
5 78 90	8 13* 8	3 322 324		7 75 83
7 222 225	9 12* 11	4 107 114	-18,7,-L	8 28 27
8 123 133		5 149 154		

-13,7, -			-2,7, -			5 157 170			1 334 345			3 84 95		
9 34 33			1 151 159			6 96 96			2 233 274			4 204 219		
			2 237 245			7 33 35			3 127 124			5 171 177		
-12,7, -			3 42 39			8 14* 24			4 47 52			5 177 185		
			4 25 25			9 57 69			5 117 113			7 91 94		
1 72 78			5 108 105			10 37 42			6 99 107			8 68 73		
2 70 74			5 159 157						7 55 52			9 13* 5		
3 92 99			7 42 33			-3,7, -			8 28 23					
4 14* 12			8 155 177			1 145 141			9 81 79			5,7, -		
5 100 105			9 132 142			2 458 420			10 54 51					
6 115 114			10 44 43			3 321 300						0 217 202		
7 45 47						5 80 80			2,7, -			1 139 135		
8 55 63			-7,7, -			6 269 267			0 125 114			2 258 259		
9 21 30						7 134 133			1 125 119			3 155 174		
			0 315 301			8 47 50			2 147 151			4 107 101		
-11,7, -			2 209 195			9 14* 32			3 80 67			5 150 170		
			3 203 200			10 37 40			4 37 35			6 89 91		
1 30 28			4 213 211						5 49 42			7 75 90		
2 53 59			5 147 145			-2,7, -			6 113 114			8 13* 13		
3 48 54			6 45 50			1 179 172			7 181 187			9 31 32		
4 129 135			7 95 97			2 149 141			8 85 91			7,7, -		
5 346 359			8 40 41			3 385 383			9 75 74					
6 46 45			9 130 142			4 330 325			10 29 28			0 312 301		
7 50 50			10 49 44			5 51 46			3,7, -			1 190 184		
8 20 23						6 57 56			0 121 125			2 103 107		
9 20 27			-6,7, -			7 71 73			1 350 350			3 37 41		
10 24 25						10 13* 12			2 207 217			4 95 99		
			1 225 223			-1,7, -			3 152 147			5 37 35		
-10,7, -			2 539 542			3 114 108			4 115 117			6 171 178		
			3 213 243			4 505 508			5 142 152			7 54 52		
1 54 50			4 59 75			5 185 171			6 45 39			8 73 74		
2 50 49			5 215 219			6 124 133			7 99 99					
3 46 50			6 11* 45			7 14* 8			8 112 120			0 51 57		
4 251 251			8 55 54			8 25 31			9 13* 4			1 125 131		
5 59 74			9 59 55			9 89 97			10 27 28			2 52 54		
6 174 175			10 13* 20			10 13* 17			4,7, -			3 418 434		
7 101 104									0 284 281			4 64 71		
8 130 135			-5,7, -			0,7, -			1 244 238			5 213 210		
9 34 35						1 327 325			2 175 182			6 69 76		
10 46 49			1 930 907			2 142 142			3 251 262			7 40 44		
			2 503 503			3 57 47			4 59 55			8 33 32		
-9,7, -			3 140 139			4 298 303			5 40 37					
			4 285 293			5 251 239			6 139 147			9,7, -		
1 563 555			5 93 75			6 177 173			7 209 222			0 73 59		
2 195 192			6 192 194			7 138 146			8 67 67			1 129 130		
3 113 100			7 35 40			8 40 46			9 73 72			2 95 101		
4 220 225			8 105 107			9 92 99			10 23 24			3 255 261		
5 93 98			9 14* 12			1,7, -			0 303 293			4 111 125		
6 130 134			10 79 79			0 333 340			1 243 240			5 14* 11		
7 181 182									2 215 207			6 55 50		
8 14* 29			-4,7, -									7 55 53		
9 40 43												8 34 38		
10 72 75			1 139 137											
			2 258 257											
			3 191 194											
			4 297 297											

10.7.-	15.7.-	-13.3.-	7 171 173 8 104 112	-4.8.-
0 74 59	0 99 111	1 52 69	9 55 65	1 475 475
1 173 130	1 45 49	2 47 48	10 30 23	2 32 21
2 103 107	2 24 34	3 45 42		3 310 318
3 103 105		4 97 105	-8.8.-	4 179 151
4 29 19	17.7.-	5 45 47		5 57 50
5 104 112		6 34 85	1 454 454	6 154 157
6 58 70	0 29 33	7 47 44	2 159 160	7 250 267
7 30 27	1 40 38	8 26 25	3 150 159	8 71 59
		9 12* 19	4 99 105	9 35 37
11.7.-	-18.8.-		5 135 139	10 13* 4
		-12.8.-	6 92 80	
0 32 29	2 20 17		7 93 95	-3.8.-
1 115 118	3 52 53	1 57 62	8 171 178	
2 421 435		2 14* 18	9 54 52	1 220 224
3 294 311	-17.8.-	3 39 42	10 71 75	2 549 542
4 35 34		4 54 51		3 24 25
5 50 53	1 37 41	5 39 39	-7.8.-	4 122 123
6 45 51	2 114 117	6 40 32		5 100 98
7 32 33	3 12* 15	7 52 57	1 97 92	6 151 152
	4 45 51	8 27 29	2 198 194	7 72 75
12.7.-	5 55 59	9 19 24	3 144 149	8 35 25
	6 11* 11		4 210 210	9 31 39
0 105 115		-11.8.-	5 119 119	10 30 31
1 74 74	-15.8.-		6 144 194	
2 35 35		1 98 99	7 21 14	-2.8.-
3 145 155	1 124 131	2 50 58	8 97 89	
4 101 105	2 29 27	3 74 73	9 37 37	1 185 172
5 34 35	3 30 25	4 97 98	10 81 85	2 579 591
6 55 55	4 13* 9	5 84 98		3 225 224
	5 13* 17	6 146 147	-5.8.-	4 71 68
13.7.-	6 21 33	7 31 33		5 214 215
	7 12* 15	8 46 48	1 211 215	6 125 121
0 58 51		9 47 47	2 420 404	7 59 59
1 54 55	-15.8.-		3 150 144	8 45 40
2 78 80		-10.8.-	4 12* 13	9 30 31
3 45 42	1 40 42		5 57 57	10 32 41
4 28 38	2 40 39	1 25 23	6 119 129	
5 29 29	3 45 45	2 13* 13	7 110 122	-1.8.-
	4 13* 3	3 108 107	8 105 111	
14.7.-	5 45 44	4 97 99	9 59 52	1 428 425
	6 19 18	5 72 75	10 31 35	2 359 352
0 23 27	7 40 41	6 95 92		3 153 158
1 34 33	8 20 20	7 32 83	-5.8.-	4 372 371
2 45 48		8 113 115		5 155 159
3 45 49	-14.8.-	9 45 40	1 181 171	6 135 147
4 21 24		10 28 26	2 141 140	7 38 42
	1 42 41		3 252 253	8 14* 13
15.7.-	2 128 134	-9.8.-	4 353 352	9 27 32
	3 118 124		5 150 163	10 38 40
0 49 47	4 48 50	1 137 134	6 150 155	
1 29 38	5 21 22	2 220 210	7 131 129	0.8.-
2 110 105	6 39 39	3 114 109	8 93 99	
3 39 33	7 34 33	4 309 322	9 73 82	0 210 204
4 35 35	8 12* 5	5 102 103	10 40 37	1 70 53
		6 167 168		

0,8,-	2 572 553	9,8,-	4 43 42	-13,9,-
2 94 94	3 318 309	0 202 196	15,9,-	1 46 51
3 450 439	4 45 38	1 92 93	2 24 25	2 24 25
4 230 217	5 154 145	2 32 34	3 39 31	3 49 49
5 179 155	6 95 91	3 174 176	4 105 109	4 52 54
6 53 53	7 191 199	4 33 27	5 112 114	5 112 114
7 14* 18	8 73 70	5 48 46	6 54 54	6 50 55
8 54 50	9 26 24	6 55 60	7 32 32	7 32 32
9 75 35	5,8,-	7 36 40	16,9,-	8 12* 3
10 13* 9	01153 1143	10,8,-	0 37 37	-12,9,-
1,8,-	1 141 144	0 97 96	1 55 49	1 47 44
0 214 211	2 187 181	1 114 113	2 45 50	2 45 56
1 595 599	3 152 151	2 138 141	17,9,-	3 73 77
2 244 242	4 234 234	3 98 112	0 30 19	4 38 44
3 239 225	5 99 106	4 205 195	1 28 25	5 65 67
4 259 247	6 119 127	5 24 21	6 31 30	6 31 30
5 52 47	7 54 50	6 56 60	7 92 97	7 92 97
6 84 84	8 75 73	7 38 42	-17,9,-	8 29 25
7 79 82	9 40 37	11,8,-	1 90 90	9 30 33
8 55 54	5,8,-	0 106 108	2 91 91	-11,9,-
9 24 12	0 75 87	1 44 42	3 41 43	1 51 42
10 22 19	1 87 90	2 141 145	4 57 65	2 43 38
2,8,-	2 208 202	3 122 124	5 39 40	3 27 33
0 484 480	3 103 100	4 57 69	-15,9,-	4 91 94
1 103 95	4 354 348	5 59 60	1 51 55	5 98 98
2 12* 4	5 193 190	6 13* 2	2 53 59	6 79 79
3 172 172	6 103 105	12,8,-	3 44 45	7 33 31
4 108 107	7 93 92	0 51 53	4 24 23	8 30 36
5 59 51	8 102 95	1 28 34	5 18 25	9 57 72
6 71 70	9 81 81	2 33 27	5 12* 5	-10,9,-
7 107 109	7,8,-	3 83 82	-15,9,-	1 55 45
8 134 145	1 124 124	4 127 125	1 42 43	2 57 54
9 54 55	2 80 75	5 35 35	2 105 111	3 13* 5
10 19 13	3 75 33	6 67 69	3 91 97	4 137 143
3,8,-	4 173 173	13,8,-	4 51 61	5 60 55
01029 1029	5 29 31	0 53 56	5 65 71	6 25 20
1 137 130	6 127 125	1 48 44	6 25 20	7 45 43
2 374 365	7 14* 13	2 74 67	7 45 43	-14,9,-
3 157 173	8 33 29	3 14* 13	8 42 44	1 55 57
4 150 155	9,8,-	4 46 43	9 75 72	2 51 54
5 219 224	0 182 193	5 40 33	10 30 35	3 14* 23
6 75 71	1 35 32	14,8,-	4 30 35	4 30 35
7 25 18	2 169 177	0 46 45	5 39 39	-9,9,-
8 93 102	3 275 283	1 42 42	6 74 79	1 214 209
9 51 50	4 172 175	2 36 42	7 55 52	2 124 130
4,8,-	5 170 175	3 75 75	8 35 37	3 52 51
0 555 553	6 75 80			4 281 293
1 84 77	7 31 30			
	8 19 24			

-2,9,-	8 81 95	0,9,-	1 149 159	3 31 29
	9 14* 24		2 203 194	
5 365 375	10 55 70	1 297 282	3 245 247	9,9,-
6 134 141		2 257 248	4 41 50	
7 155 147	-4,9,-	3 449 445	5 154 149	0 95 95
8 110 110		4 203 202	6 235 241	1 34 30
9 37 38	1 285 273	5 138 128	7 134 135	2 95 97
10 34 34	2 139 145	6 90 88	8 93 91	3 334 350
	3 343 335	7 14* 7	9 29 34	4 115 115
-4,9,-	4 237 224	8 14* 5		5 41 39
	5 201 200	9 35 37	5,9,L	5 94 99
1 235 219	6 150 155	10 24 22		7 54 52
2 51 48	7 85 84		0 293 284	
3 158 175	8 125 133	1,9,L	1 153 153	10,9,-
4 93 93	9 58 55		2 117 115	
5 90 93	10 27 25	0 652 636	3 253 255	0 75 58
6 83 82		1 564 548	4 372 370	1 73 82
7 115 117	-3,9,L	2 54 41	5 98 95	2 68 71
8 199 199		3 195 196	6 79 78	3 95 105
9 13* 5	1 484 455	4 155 157	7 14* 17	4 150 159
10 55 59	2 221 215	5 96 87	8 57 55	5 52 51
	3 90 83	6 108 113	9 32 32	5 33 40
-7,9,-	4 149 143	7 90 99		7 52 50
	5 42 38	8 72 81	6,9,L	
1 438 442	6 120 120	9 56 62		11,9,-
2 252 245	7 33 34	10 12* 15	0 405 409	
3 245 244	8 24 19		1 220 208	0 61 67
4 192 199	9 51 52	2,9,L	2 112 119	1 79 78
5 105 110	10 12* 8		3 39 35	2 28 30
6 55 51		0 858 844	4 99 101	3 91 99
7 108 111	-2,9,L	1 158 160	5 283 294	4 118 130
8 70 53		2 155 155	6 155 167	5 54 57
9 50 52	1 184 177	3 54 67	7 117 125	5 50 52
10 25 23	2 151 155	4 70 64	8 148 161	
	3 53 58	5 79 83		12,9,-
-5,9,-	4 132 129	6 90 97	7,9,L	
	5 230 230	7 70 77		0 86 93
1 299 297	6 135 142	8 33 32	0 222 229	1 48 56
2 217 209	7 50 50	9 45 55	1 32 32	2 104 109
3 139 130	8 72 74	10 20 8	2 136 140	3 94 94
4 235 237	9 34 39		3 207 210	4 13* 19
5 43 92	10 12* 10	3,9,-	4 131 142	5 30 32
6 51 50			5 29 27	
7 132 134	-1,9,L	0 315 312	6 151 159	13,9,-
8 58 75		1 331 328	7 55 54	
9 31 35	1 195 195	2 332 332	8 21 29	0 25 19
10 25 29	2 344 331	3 238 246		1 14* 12
	3 175 184	4 13* 18	8,9,L	2 54 50
-5,9,-	4 177 179	5 203 205		3 26 33
	5 55 54	6 44 47	0 279 267	4 40 40
1 251 240	6 99 97	7 54 56	1 79 78	5 55 52
2 190 199	7 43 45	8 37 32	2 365 380	
3 330 335	8 14* 29	9 34 36	3 271 275	14,9,-
4 120 111	9 75 79		4 231 239	
5 51 57	10 34 38	4,9,L	5 130 131	0 75 75
6 141 139			6 109 101	1 75 91
7 27 29		0 164 149	7 57 55	2 52 52

14.9.-	8 15 17	7 58 66	-4.10.L	3 233 274
3 35 37		9 64 74		4 242 241
4 75 71	-13.10.-	9 31 30	1 55 52	5 102 99
		10 51 55	2 140 133	5 70 35
	1 43 57		3 144 132	7 41 45
15.9.-	2 158 172	-8.10.L	4 141 135	3 44 40
	3 14* 18		5 42 41	9 35 42
0 30 39	4 50 55	1 429 427	6 241 244	10 12* 24
1 71 75	5 52 55	2 138 136	7 174 210	
2 53 59	5 25 32	3 341 349	8 79 79	1.10.-
3 12* 17	7 70 59	4 205 213	9 13* 15	
	8 12* 11	5 115 116	10 54 53	0 217 207
15.9.-		6 204 217		1 399 393
	-12.10.-	7 99 104	-3.10.L	2 243 245
0 55 57		8 50 58		3 149 149
1 45 52	1 90 99	9 44 49	1 173 165	4 27 28
2 74 80	2 31 34	10 83 81	2 325 320	5 113 111
	3 14* 23		3 211 203	5 74 73
17.9.-	4 82 85	-7.10.-	4 340 342	7 40 44
	5 73 75		5 143 145	8 74 73
0 17 19	5 13* 15	1 142 139	6 93 98	
	7 51 44	2 228 233	7 14* 13	-7.7.-
-17.10.-	8 12* 11	3 73 73	8 26 29	
	9 54 57	4 95 98	9 78 85	1 564 551
1 55 55		5 188 198	10 31 29	
2 29 33	-11.10.L	6 94 95		1.10.L
3 39 44		7 36 37	-2.10.L	
4 31 29	1 50 57	8 56 60		9 55 59
	2 57 58	9 13* 19	1 105 97	10 24 26
-15.10.L	3 55 57	10 41 39	2 77 72	
	4 14* 17		3 73 62	2.10.-
1 38 41	5 51 55	-6.10.L	4 165 161	
2 74 83	5 14* 5		5 55 62	0 495 474
3 45 49	7 24 19	1 169 164	6 46 45	1 328 322
4 25 29	8 39 35	2 91 90	7 53 65	2 252 257
5 12* 4	9 27 31	3 171 176	8 79 85	3 111 99
6 54 71		4 165 170	9 22 30	4 135 137
	-10.10.-	5 235 232	10 21 20	5 57 51
-15.10.-		6 92 92		5 72 59
	1 32 34	7 56 60	-1.10.L	7 62 72
1 41 39	2 80 82	8 55 58		9 50 56
2 63 57	3 13* 7	9 50 51	1 241 233	9 55 52
3 27 31	4 154 157	10 12* 24	2 53 52	
4 13* 10	5 71 73		3 83 87	3.10.-
5 48 53	5 14* 13	-5.10.L	4 242 247	
6 32 39	7 122 124		5 41 52	0 334 320
7 11* 15	8 25 17	1 252 251	6 13* 5	1 270 262
	9 78 84	2 285 289	7 38 37	2 192 198
-14.10.-		3 136 125	8 55 59	3 256 251
	-9.10.L	4 13* 13	9 44 47	4 52 52
1 13* 13		5 128 124	10 28 24	5 107 119
2 50 50	1 154 152	6 77 79		5 114 120
3 40 38	2 84 93	7 51 48	0.10.L	7 30 23
4 13* 9	3 179 183	8 72 71		9 14* 20
5 93 80	4 195 193	9 13* 15	0 254 253	9 43 46
6 44 49	5 294 301	10 71 71	1 70 65	
7 55 55	5 151 155		2 139 130	

4,10,L	5 155 154	3 19 22	5 74 75	4 203 202
1 70 71	5 35 32	4 43 46	5 23 27	5 72 74
2 174 174	7 49 53		7 48 44	5 229 239
3 142 135		15,10,L	8 23 35	7 59 59
4 50 47	9,10,L	0 46 45		8 13* 15
5 73 80	0 53 54	1 55 68	-11,12,L	9 31 32
6 52 55	1 37 93	2 24 23	1 41 44	-5,12,L
7 54 50	2 111 122	3 26 24	2 33 79	1 57 53
8 37 42	3 85 83		3 137 135	2 201 203
9 25 25	4 110 107	15,10,L	4 25 93	3 249 255
	5 120 119	0 12* 18	5 107 109	4 395 397
5,10,L	5 75 81	1 37 38	6 43 42	5 251 241
	7 73 75		7 58 64	5 119 114
0 305 291	10,10,L	-15,12,L	8 54 52	7 53 61
1 55 51	0 55 55	1 74 75	-10,12,L	8 75 74
2 91 87	1 35 37	2 24 20	1 292 297	9 52 53
3 215 223	2 45 47	3 75 73	2 134 134	-5,12,L
4 131 137	3 174 183	4 47 49	3 103 101	1 80 72
5 60 57	4 82 92		4 71 75	2 30 95
6 138 141	5 45 45	-15,12,L	5 54 53	3 76 90
7 93 95	5 47 45	1 22 22	6 35 38	4 177 181
8 30 28		2 47 50	7 31 29	5 134 135
9 29 33	11,10,L	3 30 25	8 82 83	5 53 64
	0 71 77	4 45 45	9 12* 13	7 75 72
6,10,L	1 101 105	5 12* 15	-9,12,L	8 89 97
0 97 90	2 77 83	5 59 60	1 105 105	9 37 34
1 193 133	3 155 154		2 174 171	-4,12,L
2 151 149	4 43 49	-14,12,L	3 154 153	1 157 157
3 309 313	5 95 100	1 19 22	4 135 137	2 78 87
4 159 153	5 71 72	2 47 50	5 188 183	3 175 159
5 107 112		3 29 29	6 37 35	4 99 95
6 108 118	12,10,L	4 39 46	7 72 73	5 109 109
7 50 53	0 31 39	5 12* 10	8 49 52	5 71 74
8 48 55	1 39 37	5 34 28	9 12* 15	7 70 77
	2 54 55	7 33 31	-8,12,L	8 87 92
7,10,L	3 53 48		1 61 62	9 64 55
0 144 154	4 49 55	-13,12,L	2 195 189	-3,12,L
1 154 155	5 12* 15	1 119 127	3 150 149	1 180 174
2 152 157		2 24 33	4 159 164	2 249 242
3 263 259	13,10,L	3 40 40	5 109 113	3 122 125
4 293 311	0 53 55	4 59 64	6 103 107	4 192 177
5 113 114	1 33 37	5 34 35	7 33 40	5 99 100
6 257 279	2 92 104	6 19 19	8 83 95	5 44 45
7 58 52	3 40 35	7 12* 4	9 30 33	7 14* 3
8 23 31	4 29 33	-12,12,L	-7,12,L	8 52 53
9,10,L		1 105 108	1 103 103	9 41 53
0 190 194	14,10,L	2 49 100	2 39 39	
1 155 155	0 40 45	3 73 75	3 175 175	
2 23 25	1 44 44	4 71 78		
3 162 170	2 13* 14			
4 240 253				

-2,12,._	5 54 52	7,12,._	4 58 54	-12,13,._
1 112 100	5 72 53	0 31 27	13,12,._	1 42 38
2 175 170	7 50 58	1 39 41	0 105 109	2 54 59
3 44 39	8 43 39	2 98 98	1 24 33	3 25 18
4 107 112	9 34 33	3 135 142	2 13* 7	4 72 42
5 30 24	3,12,._	4 183 189	3 13* 8	5 70 69
6 104 104	0 251 245	5 14* 13	4 30 29	5 13* 7
7 21 21	1 98 93	6 75 72		7 35 31
8 40 44	2 13* 1	7 94 96	14,12,._	-11,13,._
9 44 50	3 190 181	8,12,._	0 23 22	1 50 57
-1,12,._	4 143 143	0 126 127	1 13* 13	2 30 32
1 178 172	5 73 30	1 44 44	2 12* 1	3 25 100
2 258 258	5 121 127	2 120 122	3 31 23	4 54 55
3 124 135	7 53 43	3 133 131		5 22 27
4 13* 19	8 79 75	4 93 88	15,12,._	5 13* 17
5 50 48	9 39 40	5 49 50	0 45 39	7 38 37
6 53 52	4,12,._	6 91 88	1 53 47	8 50 52
7 71 75	0 53 42	7 37 37	15,12,._	-10,13,._
8 14* 9	1 110 112	9,12,._	0 44 40	1 50 48
9 57 52	2 74 53	0 283 285		2 147 153
0,12,._	3 98 99	1 53 64	-16,13,._	3 129 126
0 331 320	4 75 30	2 222 226	2 55 58	4 95 103
1 42 35	5 80 34	3 87 90	3 45 45	5 74 76
2 175 169	5 37 33	4 58 66		5 50 53
3 191 180	7 52 55	5 47 46	-15,13,._	7 19 27
4 19 20	8 45 47	6 21 22	1 71 75	8 20 21
5 48 47	5,12,._	10,12,._	2 26 18	-9,13,._
6 51 50	0 232 231	0 147 147	3 43 43	1 14* 11
7 41 40	1 38 37	1 32 28	4 53 67	2 60 48
8 23 22	2 94 98	2 76 72	5 12* 9	3 95 91
9 23 23	3 153 147	3 116 122		4 114 120
1,12,._	4 139 145	4 38 35	-14,13,._	5 48 49
0 205 195	5 191 194	5 13* 9	1 24 35	5 75 74
1 227 213	6 95 98	6 58 72	2 31 35	7 13* 3
2 232 221	7 25 25		3 13* 18	8 39 40
3 57 56	8 54 57	11,12,._	4 12* 10	9 42 41
4 63 53	5,12,._	0 36 40	5 12* 25	-8,13,._
5 132 131	0 56 56	1 93 95	6 32 37	1 177 169
6 14* 21	1 41 45	2 55 54		2 137 183
7 38 39	2 252 253	3 59 62	-13,13,._	3 150 158
8 104 105	3 291 295	4 56 71	1 54 56	4 55 53
9 23 11	4 158 155	5 19* 57	2 57 71	5 71 55
2,12,._	5 93 95	12,12,._	3 73 75	6 52 48
0 143 128	6 26 25	0 102 107	4 31 27	7 70 77
1 223 211	7 13* 19	1 37 43	5 22 18	8 35 37
2 111 115	8 57 51	2 14* 9	6 50 51	9 44 48
3 227 220		3 39 42		
4 49 45				

-7.13.-	8 50 53	3 149 149	0 55 51	0 25 40
	9 35 34	4 14* 7	1 157 153	1 43* 55
1 32 24		5 91 78	2 107 112	2 21 5
2 93 33	-2.13.-	6 40 39	3 202 195	3 55 51
3 113 115		7 57 68	4 52 43	
4 449 450	1 25 13	8 57 56	5 31 35	14.13.L
5 120 120	2 105 33	9 25 19	6 57 53	
6 195 135	3 122 125		7 32 25	0 13* 25
7 24 15	4 99 35	3.13.-		1 55 57
8 50 53	5 50 53		8.13.L	2 25 24
9 57 54	5 23 25	0 95 86		
	7 43 37	1 157 142	0 127 120	15.13.L
-5.13.-	8 54 55	2 117 114	1 81 85	
	9 49 51	3 255 257	2 75 73	0 13* 25
1 35 23		4 117 112	3 54 55	1 31 30
2 257 250	-1.13.-	5 93 99	4 50 50	
3 35 35		6 114 111	5 21 25	-15.14.-
4 173 171	1 207 195	7 58 59	6 14* 21	
5 57 52	2 59 77	8 21 18		1 32 34
6 151 154	3 55 59		9.13.L	2 12* 11
7 44 45	4 23 17	4.13.-	0 190 194	3 59 52
8 59 70	5 107 114		1 89 87	4 18 13
9 12* 10	5 53 57	0 197 188	2 91 87	
	7 91 87	1 114 113	3 70 63	-14.14.L
-5.13.L	8 70 74	2 135 131	4 38 34	
	9 48 55	3 15* 7	5 30 32	1 42 41
1 39 44		4 191 191	6 47 51	2 27 25
2 195 195	0.13.-	5 66 60		3 37 35
3 91 39		6 155 165	10.13.L	4 18 17
4 154 155	1 49 50	7 54 55		5 12* 12
5 148 154	2 71 59	8 37 40		
6 42 37	3 90 86		0 195 183	-13.14.-
7 14* 19	4 74 71	5.13.-	1 115 110	
8 83 33	5 98 99		2 35 33	1 27 29
9 14* 32	5 35 34	0 178 175	3 34 34	2 44 53
	7 55 53	1 112 119	4 14* 22	3 49 43
-4.13.-	8 109 119	2 103 101	5 19* 22	4 13* 14
	9 54 50	3 23 21		5 41 43
1 93 33		4 413 405	11.13.L	5 12* 5
2 93 32	1.13.-	5 52 44		
3 204 200		6 54 57	0 97 101	-12.14.-
4 133 132	0 42 37	7 50 40	1 205 210	
5 99 35	1 315 311	8 28 28	2 27 15	1 13* 17
6 147 150	2 229 220		3 88 87	2 47 50
7 50 53	3 50 47	5.13.-	4 19* 30	3 21 27
8 115 120	4 75 37		5 35 54	4 13* 11
9 35 34	5 53 70	0 67 72		5 75 72
	5 57 53	1 21 25	12.13.L	5 52 45
-3.13.-	7 57 55	2 127 119		7 20 17
	8 72 59	3 158 159	0 73 71	
1 154 151	9 12* 14	4 117 118	1 14* 10	-11.14.-
2 117 114		5 61 65	2 25 15	
3 99 112	2.13.-	6 91 86	3 55 55	1 87 103
4 35 33		7 23 25	4 59 55	2 127 135
5 92 93	0 91 75			3 148 151
6 93 100	1 175 153	7.13.L	13.13.L	4 100 100
7 33 23	2 113 110			

-11.14.-	5 54 51	2 78 69	4.14.-	9.14.-
	5 58 70	3 73 54		
5 95 101	7 121 120	4 53 52	0 87 85	0 85 81
5 23 23	8 38 37	5 145 153	1 300 294	1 105 105
7 35 33	9 27* 15	6 129 132	2 213 215	2 117 113
		7 60 62	3 132 134	3 70 65
-10.14.-	-5.14.-	8 55 62	4 225 222	4 51 56
		9 27* 16	5 150 154	5 53 50
1 103 110	1 151 153		6 57 55	5 24* 15
2 93 93	2 273 273	0.14.-	7 71 74	
3 35 27	3 412 404		8 15* 21	10.14.-
4 75 75	4 129 127	0 173 170		
5 120 120	5 58 57	1 201 200	5.14.-	0 56 45
6 42 42	5 41 40	2 123 134		1 293 307
7 39 33	7 143 153	3 49 46	0 248 247	2 15* 5
8 35 28	8 110 123	4 36 46	1 133 137	3 53 53
	9 94 74	5 32 28	2 145 149	4 52 59
		5 50 58	3 102 103	5 49 21
-9.14.-	-4.14.-	7 83 86	4 44 52	
		8 32 41	5 89 94	11.14.-
1 23 13	1 48 42	9 53 51	6 35 35	
2 95 100	2 244 253		7 25 31	0 50 52
3 37 44	3 54 54	1.14.-		1 33 34
4 82 85	4 184 191		5.14.-	2 15* 25
5 58 72	5 192 191	0 160 159		3 18* 23
6 75 81	5 100 104	1 142 134	0 78 69	4 29* 43
7 25 25	7 91 90	2 13* 5	1 45 47	
8 12* 19	8 19 13	3 43 47	2 130 185	12.14.-
	9 95 84	4 24 25	3 205 207	
-8.14.-	-3.14.-	5 54 54	4 83 85	0 67 70
		5 31 31	5 112 113	1 15* 30
1 20 14	1 84 82	7 27 27	6 14* 7	2 18* 20
2 171 159	2 231 221	8 18* 17	7 15* 9	3 27* 25
3 34 35	3 159 159			4 75 40
4 51 52	4 73 73	2.14.-	7.14.-	13.14.-
5 14* 8	5 51 44	0 84 83	0 95 92	
6 14* 10	5 21 29	1 43 42	1 45 39	0 50 52
7 13* 18	7 88 92	2 73 74	2 35 39	1 14* 17
8 12* 11	8 97 111	3 87 96	3 77 77	2 29 30
	9 27* 40	4 74 75	4 51 64	3 47 44
		5 91 86	5 44 44	
-7.14.-	-2.14.-	5 148 153	6 15* 22	14.14.-
		7 108 113	7 37 50	
1 49 56	1 95 98	8 17* 19		0 13* 11
2 75 55	2 51 50		8.14.-	1 23 21
3 50 59	3 53 52	3.14.-		
4 258 255	4 51 55		0 120 120	15.14.-
5 155 155	5 40 43	0 215 205	1 51 43	
6 57 54	5 14* 13	1 311 311	2 190 197	0 32 32
7 44 41	7 78 99	2 107 104	3 101 102	
8 51 57	8 59 70	3 152 159	4 233 229	-17.11.-
9 17* 19	9 28* 53	4 49 49	5 14* 25	
		5 89 92	5 24* 32	2 35 39
-6.14.-	-1.14.-	6 103 104		
		7 42 37		
1 158 159	1 115 113	8 31 27		
2 279 264				
3 229 229				
4 48 41				

-16.11.-	7 47 44	3 114 122	8 100 103	0 99 84
1 55 58	9 55 55	4 430 441	9 27 31	1 355 353
2 50 41	9 21 22	5 13* 17	10 20 19	2 149 152
3 12* 17		6 92 91		3 100 95
4 54 55	-10.11.-	7 52 55	-1.11.L	4 222 227
5 37 37		8 80 89		5 53 52
	1 224 223	9 18 24	1 211 210	6 55 70
	2 131 135	10 12* 19	2 204 195	7 71 67
-15.11.-	3 135 133		3 53 55	8 55 53
	4 210 208	-5.11.L	4 47 43	9 43 49
1 13* 23	5 135 137		5 52 46	
2 23 13	6 53 44	1 44 28	6 44 42	4.11.-
3 40 43	7 75 72	2 169 163	7 73 95	
4 13* 14	8 21 25	3 40 35	8 37 47	0 78 71
5 24 23	9 12* 9	4 135 138	9 75 75	1 111 103
6 31 25		5 21 16	10 47 50	2 46 49
	-9.11.-	6 56 57		3 30 22
-14.11.-		7 52 50	0.11.-	4 155 155
	1 143 145	8 59 63		5 99 93
1 100 99	2 105 103	9 35 36	1 143 145	5 173 167
2 50 53	3 205 207	10 43 41	2 212 212	7 61 62
3 20 19	4 135 134		3 180 175	8 35 35
4 73 74	5 194 190	-4.11.L	4 135 131	9 42 43
5 71 73	6 37 31		5 29 25	
6 24 17	7 102 95	1 132 129	6 53 65	5.11.-
7 12* 17	8 52 57	2 142 141	7 34 32	
	9 53 52	3 38 32	8 69 75	0 107 105
-13.11.L		4 171 172	9 59 52	1 61 64
	-8.11.-	5 95 89		2 134 142
1 59 54		6 97 96	1.11.L	3 113 117
2 77 90	1 75 77	7 14* 13		4 56 65
3 14* 22	2 279 255	8 54 52	0 93 72	5 142 143
4 39 34	3 129 137	9 34 42	1 172 153	5 158 154
5 42 41	4 285 243	10 25 10	2 222 221	7 38 43
6 31 35	5 192 197		3 227 225	8 21 15
7 35 35	6 205 211	-3.11.L	4 187 200	
8 12* 13	7 34 29		5 121 130	5.11.-
	8 80 80	1 350 340	6 51 49	
-12.11.L	9 119 121	2 201 199	7 23 27	0 185 181
		3 275 264	8 14* 19	1 109 104
1 14* 12	-7.11.-	4 131 133	9 30 25	2 331 331
2 41 45		5 34 37		3 173 173
3 145 151	1 34 47	6 76 79	2.11.L	4 97 99
4 93 95	2 95 99	7 82 90		5 221 225
5 95 95	3 93 93	8 72 75	0 238 279	6 74 79
6 25 19	4 131 177	9 74 93	1 89 85	7 22 25
7 27 23	5 42 47	10 44 52	2 153 155	8 47 47
8 34 37	6 144 147		3 134 130	9 47 47
	7 133 135	-2.11.-	4 120 117	
-11.11.-	8 31 28		5 34 35	7.11.-
	9 33 32	1 214 201	6 55 74	0 155 153
1 34 32	10 45 45	2 164 153	7 53 53	1 231 225
2 135 133		3 150 147	8 47 47	2 25 22
3 57 53	-6.11.-	4 153 162	9 39 41	3 259 259
4 33 31		5 52 52		4 171 179
5 55 59	1 79 77	6 139 141	3.11.L	5 105 101
6 77 74	2 213 220	7 55 77		

7.11.-	13.11.-	5 57 74	-5.15.L	2 39 37
		6 41 40		4 29 28
6 35 35	0 44 53	7 45 43	1 113 119	5 14* 25
7 51 53	1 14* 28		2 279 274	5 57 74
8 20 25	2 35 39	-10.15.-	3 42 48	8 25* 14
	3 13* 13		4 203 207	
9.11.-	4 53 55	1 14* 14	5 76 75	1.15.-
		2 84 85	5 31 81	
0 255 259	14.11.-	3 30 29	7 101 102	0 23 27
1 127 129		4 59 63	8 76 79	1 82 80
2 128 129	0 72 72	5 99 103		2 51 49
3 152 153	1 55 55	6 53 51	-4.15.L	3 127 134
4 158 157	2 13* 8	7 12* 1		4 77 75
5 33 25	3 12* 20		1 235 239	5 94 93
6 26 26		-9.15.-	2 255 252	5 129 132
7 62 52	15.11.-		3 135 135	7 45 52
		1 108 113	4 225 224	8 21* 15
9.11.-	0 38 38	2 35 38	5 120 122	
	1 13* 24	3 23 22	6 41 53	2.15.-
0 153 159	2 51 45	4 54 54	8 13* 34	
1 35 39		5 118 120		0 145 145
2 235 241	16.11.-	6 41 44	-3.15.L	1 119 119
3 94 83		7 50 65		2 74 58
4 15* 11	0 93 90	8 27 24	1 199 205	3 45 37
5 55 55	1 59 51		2 135 185	4 104 107
6 42 35		-8.15.L	3 48 39	5 95 94
7 52 55	-14.15.-		4 91 99	5 91 97
		1 14* 9	5 74 74	7 53 55
10.11.-	1 20 18	2 52 50	6 53 45	
	2 24 15	3 63 63	7 53 62	3.15.L
0 84 98	3 73 71	5 39 43	8 52 45	
1 75 79	4 12* 5	7 33 24		0 255 254
2 92 77		8 24 12	-2.15.L	1 260 259
3 55 55	-13.15.L			2 137 132
4 57 58		-7.15.L	1 105 94	3 201 205
5 31 30	1 42 54		2 50 45	4 210 207
6 53 52	2 32 35	1 77 80	3 59 59	5 135 132
	3 43 43	2 14* 14	4 58 55	5 39 41
11.11.-	4 12* 12	3 33 27	5 38 93	7 72 77
	5 105 103	4 213 212	6 50 51	8 27* 24
0 45 45	5 25 25	5 48 48	7 35 100	
1 79 99		6 25 18	8 25* 23	4.15.-
2 49 55	-12.15.-	7 34 38		
3 117 120		8 39 44	-1.15.L	0 175 150
4 55 59	1 75 71			1 102 104
5 27 24	2 35 40	-5.15.L	1 79 73	2 58 64
6 75 52	3 34 39		2 124 117	3 134 134
	4 55 55	1 259 250	3 57 52	4 42 42
12.11.-	5 28 30	2 142 129	4 63 51	5 192 192
	5 29 32	3 14* 9	5 99 104	5 51 53
0 89 94		4 80 79	6 55 51	7 18* 24
1 55 50	-11.15.L	5 54 56	7 51 64	
2 54 59		6 50 56	8 40 33	5.15.-
3 53 59	1 51 50	7 55 62		
4 20 23	2 82 93	8 40 39	0.15.-	0 77 77
5 31 25	3 52 55			1 129 129
	4 75 78		1 144 173	2 87 87

5.15.-	1 35 40	2 83 84	-4.15.-	3 74 59
3 59 59	2 37 34	3 51 54	4 219 220	5 73 59
4 128 122	3 52 52	4 33 33	5 61 51	7 75 90
5 53 53	4 55 37	5 111 112	8 238 233	3 238 25
7 72 43	12.15.-	6 70 64	3 223 220	
		7 12* 3	4 340 345	
			5 80 83	
6.15.-	0 33 48	-9.15.-	6 49 43	2.15.-
1 15* 24	1 15* 24		7 55 72	0 259 254
0 165 159	2 39 20	1 27 27		1 144 144
1 15* 7	3 27* 50	2 57 75	-3.15.L	2 139 140
2 177 173		3 178 175		3 135 127
3 55 55	13.15.-	4 82 87	1 42 37	4 142 143
4 15* 22		5 45 47	2 30 25	5 125 125
5 55 52	0 35 35	6 59 58	3 146 187	5 145 143
6 17* 35	1 13* 11	7 12* 5	4 121 123	7 75 55
7 43 47	2 48 35		5 122 127	
		-8.15.L	6 59 59	
7.15.-	14.15.-		7 55 79	3.15.L
0 162 154	0 20 27	1 101 105		0 89 89
1 28 21		2 52 48	-2.15.L	1 177 177
2 29 30	-14.15.-	3 70 69		2 51 71
3 15* 10		4 94 95	1 132 135	3 101 98
5 38 47	1 45 47	5 57 55	2 173 172	4 82 79
6 25* 30	2 43 41	6 29 30	3 194 199	5 199 202
	3 58 57	7 24 21	4 149 152	5 37 44
8.15.-		-7.15.L	5 31 33	
0 142 145	-13.15.-		5 53 55	4.15.L
1 105 105		1 42 43	7 34 42	0 154 143
2 119 112	1 55 58	2 90 86	8 71 50	1 108 103
3 155 157	2 12* 18	3 55 68		2 15* 22
4 54 57	3 93 81	4 84 85	-1.15.L	3 82 83
5 57 73	4 22 28	5 24 24	1 115 120	4 118 120
6 29* 20	5 84 83	6 47 43	2 51 45	5 35 34
		7 28 33	3 29 20	5 42 45
9.15.-	-12.15.-	-6.15.L	4 51 52	
0 51 53			5 46 57	5.15.-
1 59 54	1 38 35	1 190 186	6 77 85	0 234 215
2 109 112	2 57 72	2 25 23	7 70 77	1 55 50
3 100 97	3 13* 15	3 27 35		2 145 147
4 78 73	4 48 48	4 75 71	0.15.L	3 15* 23
5 29* 32	5 35 37	5 102 97	0 275 253	4 91 85
	6 48 47	6 49 52	1 95 92	5 39 45
	-11.15.-	7 13* 13	2 138 134	5 53 51
10.15.-		-5.16.L	3 133 141	
0 107 112	1 175 184		4 142 151	5.15.L
1 73 58	2 29 33	1 247 246	5 14* 19	0 59 73
2 14* 13	3 13* 14	2 202 204	6 59 73	1 88 81
3 58 51	4 35 44	3 73 73	7 54 55	2 57 55
4 25* 33	5 34 34	4 41 38	1.16.L	3 88 87
	6 29 29	5 127 120		4 25 25
11.15.-	-10.15.-	6 72 75	0 50 54	5 15* 17
0 24 28		7 28 28	1 52 50	
	1 50 54		2 115 125	

7.15._	1 100 95	2 14* 11	5 105 107	3 32 31
0 78 59	2 31 29	3 35 42	6 25 35	4 25 40
1 26 23	3 47 42	4 51 48	7 26* 4	
2 30 51	4 18 13	5 95 102		7.17._
3 50 50	5 32 33	6 36 35	1.17._	0 52 47
4 14* 5	-11.17._	7 24 25	0 313 313	1 40 34
			1 39 45	2 51 53
8.15._	1 77 71	-5.17.L	2 132 133	3 14* 6
0 57 55	2 34 33	1 129 136	3 171 173	4 47 45
1 15* 14	3 12* 15	2 24 24	4 139 137	
2 149 144	4 12* 25	3 82 82	5 100 105	3.17._
3 123 119	5 12* 14	4 33 45	6 135 141	0 54 45
4 15* 11	5 50 47	5 31 28		1 84 91
	-10.17._	6 55 59	2.17._	2 79 77
9.15._	1 24 15	-4.17._	0 56 52	
0 23 25	2 114 115	1 241 245	1 79 80	9.17._
1 15* 10	3 35 44	2 153 148	2 107 105	1 15* 11
2 115 122	4 13* 21	3 78 78	3 55 52	2 93 97
3 143 147	5 12* 12	4 195 191	4 113 110	
4 25* 15	6 71 57	5 52 51	5 67 70	-12.18._
		6 25 29	6 110 112	1 73 74
10.15._	-9.17._	-3.17.L	3.17._	2 12* 21
0 135 139	1 43 44	1 244 236	0 281 275	3 56 55
1 26 25	2 29 34	2 50 58	1 156 165	
2 17* 28	3 35 31	3 74 74	2 210 219	-11.18._
3 55 33	4 55 53	4 51 63	3 77 74	1 25 31
4 30* 32	5 13* 10	5 28 34	4 54 59	2 26 25
	5 59 50	6 37 39	5 87 90	3 58 54
11.15._	7 11* 15		6 79 85	4 12* 6
0 17* 27	-8.17._	-2.17.L	4.17._	5 41 35
1 25* 14	1 52 54	1 197 195	0 48 42	-10.18._
3 91 73	2 33 23	2 119 125	1 109 104	
	3 22 22	3 155 149	2 172 172	1 49 45
12.15._	4 45 45	4 95 95	3 93 91	2 72 73
0 54 48	5 25 25	5 54 55	4 90 92	3 100 100
1 25* 33	6 13* 11	6 45 43	5 77 85	4 32 26
2 55 53	7 30 32			5 27 32
		-1.17.L	5.17._	-9.18._
13.15._	-7.17._	1 120 122	0 136 134	
0 13* 20	1 104 101	2 97 95	1 120 120	1 47 50
1 27 37	2 47 55	3 131 134	2 31 37	2 32 32
	3 50 45	4 91 85	3 53 50	3 70 68
-13.17.L	4 51 50	5 22 16	4 42 49	4 53 50
	5 55 53		5 34 47	5 54 53
1 34 33	6 35 35	0.17.L		5 25 32
2 30 24	7 25 31	1 142 133	5.17._	-8.18._
3 53 54		2 113 114	0 112 115	
	-5.17._	3 151 145	1 45 45	1 54 55
-12.17._	1 43 45	4 137 148	2 79 72	

-9,18,.	3 57 59	5,18,.	2 50 59	4 63 74
	4 52 59		3 12* 17	5 49 54
2 34 29	5 47 51	0 159 152	4 44 37	
3 37 40		1 71 66		-2,19,.
4 32 35	-1,12,.	2 40 48		
5 27 17		3 90 94		
6 27 25	1 142 143	4 17* 35		
	2 95 99			
-7,12,.	3 141 139	5,12,.		
	4 70 59			
1 79 75	5 72 35	0 25 17		
2 35 35	6 32 31	1 28 22		
3 35 36		2 55 66		
4 55 53	0,13,.	3 19* 6		
5 29 23		4 27* 27		
6 54 35	0 75 71	7,12,.		
	1 107 104			
-5,13,.	2 57 52	0 15* 14		
	3 110 117	1 91 87		
1 105 103	4 93 101	2 15* 35		
2 37 32	5 57 73	3 18* 24		
3 74 75	6 28* 33	4 27* 23		
4 30 31				
5 48 42	1,13,.			
6 24 23		8,12,.		
	0 59 59	0 19* 24		
-5,13,.	1 121 122	1 17* 25		
	2 139 141	2 74 70		
1 133 135	3 119 122	3 84 49		
2 40 37	4 207 209	4 97 94		
3 177 174	5 34 43			
5 59 52		9,12,.		
6 12* 19	2,13,.	0 28* 29		
		1 26* 35		
-4,13,.	0 153 150	2 84 74		
	1 81 91			
1 74 55	2 199 195			
2 108 105	3 105 114			
3 70 70	4 104 115			
4 22 23	5 53 59			
5 79 92	6 27* 25			
6 20 34				
	3,13,.			
-3,13,.	0 49 52			
	1 47 51			
1 49 51	2 40 37			
2 145 147	3 155 150			
3 119 119	4 155 171			
4 78 79				
5 95 99				
6 50* 45	4,13,.			
7 51 52				
	0 51 71			
-2,13,.	1 157 151			
	2 14* 14			
1 87 92	3 93 94			
2 139 144				

4.19._	-7.20._	2 54 77	-3.21.L	-4.22.L
3 17* 19	1 12* 15	3 57 58	1 39 32	1 12* 15
4 20* 24	2 52 52	4 33* 22	2 21 19	4 31 25
5 30* 25	3 28 29	5 35* 34	3 57 74	
	4 48 43	1.20._	-2.21.L	-3.22.L
5.19._	-5.20._	0 31* 41	1 19 14	
0 145 149	1 12* 5	1 97 86	1 14 15	-2.22.L
1 22* 24	2 81 73	2 148 145	2 55 53	
2 43 51	3 24 20	3 33* 36	4 59 65	
5 53 53	4 25 34	4 55 58	5 51* 57	1 20 14
		5 35* 43		
6.19._	-5.20._	2.20._	-1.21.L	0.22.L
0 73 59	1 41 41	0 53 51	1 13* 19	2 124 54
1 14* 13	2 23 25	1 59 54	2 54 55	
2 29* 34	3 50 39	2 102 88		1.22._
3 32* 5	4 72 72	3 34* 38	3.21._	2 122 29
7.19._	-4.20._	-8.21.L	0 114 120	
0 29* 19	1 40 34	2 38 41	2 51 30	3.22.L
	2 30 31		3 55 41	
8.19._	3 43 42	-7.21.L	4 42 57	2 28* 19
1 51 50	4 31 32	1 28 26	4 25* 23	4.22.L
2 99 74		2 47 49		
	-3.20._	3 29 34	5.21.L	-2.23.L
11.19.L	1 45 45			
0 58 50	2 124 123	-6.21.L	1 28* 37	1 79 91
	3 55 51		3 50 15	
-10.20.L	4 13* 20	1 12* 15	0 52 38	0.23.L
1 11* 13		2 45 40		
2 53 51	-2.20._	3 29 36	6.21.L	2 90 109
	1 55 72			
-9.20._	2 57 71	-5.21._	1 55 47	1.23.L
1 19 15	3 45 43	1 57 54		
2 35 30	4 43 55	2 45 46	-7.22.L	1 122 30
3 55 49		3 51 52	1 11* 14	2.23.L
4 41 35	-1.20._			
	1 22 25	-4.21.L	-5.22.L	0 40* 17
-9.20._	2 43 47	1 50 49	1 31 33	1 55 41
	3 40 35	2 24 27		2 34* 48
1 31 31		3 21 22	-5.22.L	
2 12* 11	0.20._			
3 22 25			0 38 45	
4 29 25	1 95 90		1 19 9	

6. Literaturverzeichnis

1. R.U. Lemieux: "Molecular Rearrangements, Part 2",
edited by P. de Mayo. Interscience Publishers, New York (1964)
2. H. Sachse, Ber. 23, 1363-1370 (1890) und Z.Phys. Chem.
(Leipzig) A10, 203-241 (1892)
3. E. Mohr, J. Prakt. Chem./2/, 98, 321-322 (1918)
J. Prakt. Chem./2/, 103, 316 (1922)
Ber. 55, 230-231 (1922)
4. P.L. Durette, D. Horton: Advances in Carbohyd. Chem. Biochem.
26, 49-125 (1971)
5. O. Hassel, H. Viervoll: Tidsskr.Kjemi, Bergv.Met. 3, 35 (1943)
und 6, 96 (1946)
6. R.U. Lemieux, R.K. Kullnig, H.J. Bernstein, W.G. Schneider:
J.Am.Chem.Soc. 80, 6098-6105 (1958)
7. R.U. Lemieux, H.J. Chü: Abstracts of Papers Am. Chem. Soc.
Meeting 133, 31N (1958)
8. J.T. Edward: Chem. Ind. (London), 1102-1104 (1955)
9. P. Luger, P.L. Durette, H. Paulsen: Chem. Ber. 107,
2615-2625 (1974)
10. G. Kothe, P. Luger, H. Paulsen: Carbohyd. Res. 37, 283-292
(1974)

11. R. Allmann, A. Kutoglu: Acta Cryst. B31, 2734-2735 (1975)
12. H. Paulsen, P. Luger, F.R. Heiker: "The Origin and Consequences of the Anomeric Effect" Symposium on Anomeric Effect, Montreal/Kanada (1977)
13. P. Luger, G. Kothe, H. Paulsen: Angew. Chem. 89, 51-52 (1977)
14. C. Romers, C. Altona, H.R. Buys, E. Havinga: Top. Stereochem. 4, 73-77 (1969)
15. M.A. Kabayama, D. Patterson: Can. J. Chem. 36, 563-573 (1958)
16. R.O. Hutchins, L.D. Kopp, E.L. Eliel: J. Am. Chem. Soc. 90, 7174 (1968)
17. S.J. Angyal: Aust. J. Chem. 21, 2737 (1968)
18. S.J. Angyal, D.J. McHugh: Chem. Ind. (London), 1147-1148 (1956)
19. S.J. Angyal, V.A. Pickles, R. Ahluwalia: Carbohydr. Res. 1, 365 (1966)
20. S. Wolfe, A. Rauk, L.M. Tel, G. Csizmadia: J. Chem. Soc. B, 136-145 (1971)
21. L. Radom, W.J. Hehre, J.A. Pople: J. Am. Chem. Soc. 93, 289-300 (1971)
22. L. Radom, W.J. Hehre, J.A. Pople: J. Am. Chem. Soc. 94, 2371-2381 (1971)

23. C.J. Roothan: Rev. Mod. Phys. 23, 69-89 (1951)
24. J.A. Pople, R.K. Nesbet: J. Chem. Phys. 22, 571-572 (1954)
25. R. Ditchfield, J. Del Bene, J.A. Pople: J. Am. Chem. Soc. 94, 703-707 und 4806-4811 (1972)
26. S. David, O. Eisenstein, W.J. Hehre, L. Salem, R. Hoffmann: J. Am. Chem. Soc. 95, 3806-3807 (1973)
27. C. Altona, Ph. D. Thesis: Univ. of Leiden, S. 117 (1964)
28. E.L. Eliel, L.D. Kopp, J.E. Dennis, S.A. Evans jr.: Tetrahedron Lett., 3409-3412 (1971)
29. R.A.Y. Jones, A.R. Katritzky, M. Snarey: J. Chem. Soc. B, 131-134 (1970)
30. F.G. Riddell, D.A.R. Williams: Tetrahedron Lett., 2073-2074 (1971)
31. E.L. Eliel, C.A. Giza: J. Org. Chem. 33, 3754-3758 (1968)
32. C.B. Anderson, D.T. Sepp: Tetrahedron 24, 1707-1717 (1968)
33. L. Pauling: "Die Natur der chemischen Bindung", Verlag Chemie (1964), Weinheim
34. R.U. Lemieux, A.A. Pavia: Can. J. Chem. 47, 4441-4446 (1969)

35. C. Altona, H.R. Buys, H.J. Hageman, E. Havinga: Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. B70, 101 (1967) und Tetrahedron 23, 2265-2279 (1967)
36. J. Böeseken, F. Tellegen, P. Cohen Henriquez: Rec. Trav. Chim. 54, 733-739 (1935)
37. L. Pauling: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 35, 495-499 (1949)
38. C. Altona, H.J. Geise, C. Romers: Rec. Trav. Chim. 85, 1197-1205 (1966)
39. C. Altona, C. Romers: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. 82, 1080-1088 (1963)
40. C. Altona, C. Knobler, C. Romers: Acta Cryst. 16, 1217-1225 (1963)
41. N. de Wolf, C. Romers, C. Altona: Acta Cryst. 22, 715-719 (1967)
42. G.A. Jeffrey, J.A. Pople, L. Radom: Carbohyd Res. 25, 117-131 (1972)
43. J.F. Stoddart: "Stereochemistry of Carbohydrates", Willey-Interscience, New York, S. 81-87 (1971)
44. M.-H. Whangbo, S. Wolfe: Can J. Chem. 54, 963-989 (1976)
45. O. Eisenstein, H.T. Anh. Y. Jean, A. Devaquet, J. Cantacuzène, L. Salem: Tetrahedron 30, 1717-1723 (1974)
46. S.J. Angyal: Angew. Chem. 81, 172-180 (1969)

47. P.L. Durette, D. Horton: Carbohyd. Res. 18, 57-80 (1971)
48. G.A. Jeffrey, J.A. Pople, J.S. Binkley, S. Vishveshware: im Druck
49. C.H. Bushweller, J.A. Beach, J.W. O'Neil, G.U. Rao: J. Org. Chem. 35, 2086-2087 (1970)
50. F.A.L. Anet: J. Am. Chem. Soc. 84, 3767-3768 (1962)
51. C.T. Bishop, F.P. Cooper: Can. J. Chem. 41, 2743-2758 (1963)
52. V. Smirnyagin, C.T. Bishop: Can. J. Chem. 46, 3085-3090 (1968)
53. P. Luger, G. Kothe, H. Paulsen: Chem. Ber. 109, 1850-1855 (1976)
54. P.L. Durette, D. Horton: Carbohyd. Res. 18, 389-401 (1971a)
55. P.L. Durette, D. Horton: J. Org. Chem. 36, 3658-2669 (1971b)
56. R.U. Lemieux, J. Hayami: Can. J. Chem. 43, 2162-2173 (1965)
57. C.B. Anderson, D.T. Sepp: J. Org. Chem. 32, 607-611 (1967)
58. Manual "Automatisches Einkristall-Diffraktometer AED nach W. Hoppe", Siemens (1966)
59. K. Lundt, C. Pedersen: Mikrochem. Acta, 126-132 (1966)
60. L.D. Hall, J.F. Manville: Can. J. Chem. 47, 19-30 (1969)
61. P. Luger, W. Dreissig: Programm zur Berechnung der Datenversorgung eines Siemens-Diffraktometers, unveröffentlicht

62. P. Luger, W. Dreissig: Programm zur Auswertung von Intensitätsmessungen nach der Fünfwertmethode, unveröffentlicht
63. P. Main, M.M. Woolfson, G. Germain: MULTAN, A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures, Univ. of York Printing Unit (1971), York
64. X-Ray-System, Version of June 1972, Technical Report TR-192, Univ. of Maryland (1972)
65. G. Huttner, S. Schelle: MOLPLOT-Programm, Techn. Univ. München (1971)
66. J. Karle, H. Hauptmann: Acta Cryst. 9, 636-651 (1956)
67. R.E. Reeves: Advan. Carbohyd. Chem. 6, 107-134 (1951) und J. Am. Chem. Soc. 71, 215-217 (1949)
68. R.F. Stewart, E. Davidson, W. Simpson: J. Chem. Phys. 42, 3175-3187 (1968)
69. H. Paulsen, F. Garrido Espinosa, W.-P. Trautwein, K. Heyns: Chem. Ber. 101, 179-185 (1968)
70. P. Luger, G. Kothe, H. Paulsen: Chem. Ber. 107, 2626-2634 (1974)
71. H.M. Berman, S.H. Kim: Acta Cryst. B24, 897-904 (1968)
72. J.B. Hendrickson: J. Am. Chem. Soc. 89, 7036-7043 (1967)
73. J.C.P. Schwarz: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 505-508 (1973)

74. R.U. Lemieux, A.A. Pavia, J.C. Martin, K.A. Watanabe: Can. J. Chem. 47, 4427-4439 (1969)
75. K. Bock, C. Pedersen, P. Rasmussen: J. Chem. Soc. Perkin I, 1456-1461 (1973)
76. C.V. Holland, D. Horton, J.S. Jewell: J. Org. Chem. 32, 1818-1821 (1967)
77. International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. I, 3. Aufl., S. 530, Birmingham, Kynoch Press (1969)
78. G.A. Jeffrey, J.H. Yates: J. Am. Chem. Soc., im Druck

LEBENS LAUF

Am 6. Mai 1949 wurde ich, Gabriele Kothe, als Tochter des Chemikers Dr. Klaus Kothe und seiner Ehefrau Waltraut, geb. Ademeit, in Wemding geboren.

Von 1955 bis 1959 besuchte ich die Volksschule, zunächst in Wuppertal, dann ab 1956 in Marl. Anschließend wechselte ich auf das Geschwister-Scholl-Gymnasium über, wo ich 1968 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1968/69 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelm-Universität Bonn. Nach Bestehen des Vordiploms wechselte ich 1972 zur Freien Universität Berlin. Von Mai bis Dezember 1973 führte ich am Institut für Kristallographie unter Anleitung von Prof. Dr. H. Bradaczek meine Diplomarbeit durch.

Seit Frühjahr 1973 bin ich am Institut für Kristallographie beschäftigt, zunächst bis März 1974 als Tutor, ab April 1974 als wissenschaftliche Assistentin.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Betreuung von Herrn Priv. Doz. Dr. P. Luger am Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin durchgeführt. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. P. Luger für seine stete Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. H. Paulsen danke ich für die Anregungen zur Durchführung dieser Arbeit und die Überlassung der Substanzen.

Allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie möchte ich herzlichen Dank sagen für die hilfsbereite Zusammenarbeit bei der Lösung der verschiedensten Probleme bei der Ausführung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich ganz besonders Fräulein Eveline Müller und Frau Helga Bombosch für die Anfertigung der Zeichnungen und Photos.

difo
druck

laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/6 4321